NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER WECHSELWIRKUNG VON ALUMINIUMBROMID MIT METHYLBENZOLEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Heiner Felbecker
aus Düsseldorf

Düsseldorf
1980

NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER WECHSELWIRKUNG VON ALUMINIUMBROMID MIT METHYLBENZOLEN

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Heiner Felbecker

aus Düsseldorf

Düsseldorf

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.1980
1.Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Perkampus
2.Berichterstatter: Prof. Dr. D. Mootz

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1977 bis 1980 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Professor H.-H. Perkampus durchgeführt.

Herrn Professor Dr. H.-H. Perkampus danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse am Fortgang der Untersuchungen.

Herrn Professor Dr. E. Baumgarten, Herrn Dipl. Chem. H. Bettermann und Herrn Dr. R. Schaaf danke ich für wertvolle Hinweise.

Insbesondere möchte ich Herrn Dr. Th. Bluhm für ~~sein~~e stete Diskussionsbereitschaft und seine unermüdliche Unterstützung danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543910_0017

Inhaltsverzeichnis Seite 1

Tabellenverzeichnis		4
Abbildungsverzeichnis		5
1	Einleitung und Problemstellung	9
2	Theoretischer Teil	13
2.1	Spezifische und nichtspezifische Wechselwirkungen	13
2.2	Standardisierung	20
2.3	Mögliche Wechselwirkungen von Aluminiumbromid mit aromatischen π-Donatoren	21
2.4	Allgemeine Prinzipien zur Untersuchung von Komplexen in Lösung	24
2.5	Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten aus NMR-Messungen	27
2.6	Einfluß des Lösungsmittels und der Konzentration auf die Gleichgewichtskonstante	30
2.7	Wahl der Konzentrationsskala	32
2.8	Überblick über einige Methoden zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten	33
2.9	Herleitung des benutzten Auswertungsverfahrens	35
3	Apparativer und experimenteller Teil	43
3.1	Vorbereitung der Substanzen	43
3.1.1	Aromaten und Lösungsmittel	43
3.1.2	Aluminiumbromid	45
3.2	Einige physikalische Eigenschaften der eingesetzten Substanzen	47
3.3	Probenpräparation	48

3.3.1	Präparation der reinen Aromatenproben	48
3.3.2	Präparation der Aluminiumbromid/ Aromatenproben	48
3.4	Apparative Einzelheiten	54
3.4.1	Das Kernresonanzspektrometer	54
3.4.2	Wahl des Standards	54
3.4.3	Anordnung der Probenröhrchen	56
3.4.4	Daten der untersuchten magnetischen Kerne	57
4	Spektren und Ergebnisse	58
4.1	Allgemeiner Überblick über die ^{1}H-, ^{13}C- und ^{27}Al-Spektren	58
4.2	Selbstassoziation der reinen Aromaten	64
4.3	^{1}H-Spektren der Systeme Aluminiumbromid/Aromat	68
4.4	^{13}C-Spektren der Systeme Aluminiumbromid/Aromat	72
4.5	Vergleich der ^{1}H- und ^{13}C-Spektren	79
4.6	^{27}Al-Spektren der Systeme Aluminiumbromid/Aromat	82
4.7	Raman-Spektren	86
4.8	Bemerkungen zu den Gleichgewichtskonstanten der Aluminiumbromid/Methylbenzolkomplexe aus ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Messungen	89
5	Diskussion der Ergebnisse	93
5.1	Einfluß der Selbstassoziation	93
5.2	Bindungsverhältnisse in den Aluminiumbromid/Methylbenzolkomplexen	94
5.3	Struktur des Aluminiumbromids in den Systemen Aluminiumbromid/Methylbenzol	99

5.4	Struktur der Aluminiumbromid/Methyl-benzolkomplexe	104
6	Zusammenfassende Erläuterung der Ergebnisse	106
7	Anhang	109
7.1	Meßwertetabellen	109
7.2	Abschrift des Rechenprogramms	119
8	Literaturverzeichnis	123

Lebenslauf

Tabellenverzeichnis

		Seite
Tab. 1:	Physikalische Konstanten der eingesetzten Substanzen	47
Tab. 2:	Einige Meßparameter für die ^{1}H-, ^{13}C- und ^{27}Al-Messungen	55
Tab. 3:	Daten der untersuchten magnetischen Kerne	57
Tab. 4:	Korrelationskoeffizienten der chemischen Verschiebungen aus ^{1}H- und ^{13}C-Spektren bei verschiedenen Konzentrationen	81
Tab. 5:	Halbwertsbreite der ^{27}Al-Resonanzsignale in Abhängigkeit von den Konzentrationen in den Aluminiumbromid/m-Xylol-Lösungen für T = 293 K und T = 353 K	82
Tab. 6:	Halbwertsbreite der ^{27}Al-Resonanzsignale in Abhängigkeit von den Konzentrationen in den Aluminiumbromid/o-Xylol-Lösungen für T = 293 K und T = 353 K	83
Tab. 7:	Halbwertsbreite der ^{27}Al-Resonanzsignale in Abhängigkeit von den Konzentrationen in den Aluminiumbromid/p-Xylol-Lösungen für T = 293 K und T = 353 K	83
Tab. 8:	Meßwertetabellen	109

Abbildungsverzeichnis

		Seite
Abb. 1:	Verschiedene Komplexbildungsmöglichkeiten zwischen Aluminiumbromid und aromatischen Donatoren	23
Abb. 2:	Untere Zeitschranke für Informationen über zeitabhängige, molekulare Prozesse mit unterschiedlichen experimentellen Methoden	28
Abb. 3:	Schematisches Spektrum für die Komplexbildung von Methylbenzolen mit Aluminiumbromid	35
Abb. 4:	Abhängigkeit der Standardabweichung f von der Gleichgewichtskonstante K_x für verschiedene Werte von n am Beispiel des m-Xylols	40
Abb. 5:	Glasapparatur zur Destillation der Aromaten im Hochvakuum	44
Abb. 6:	Glasrechen zur Füllung der Aromaten- bzw. Aluminiumbromid-Ampullen	45
Abb. 7:	Glasapparatur zur Präparation der NMR-Meßproben	51
Abb. 8:	^{13}C-NMR-Spektrum des Toluols, $X_{Al_2Br_6} = 0.1$, 263 K	58
Abb. 9:	^{13}C-NMR-Spektrum des m-Xylols, $X_{Al_2Br_6} = 0.27$, 303 K	59
Abb.10:	^{13}C-NMR-Spektrum des m-Xylols, $X_{Al_2Br_6} = 0.27$, 233 K	59
Abb.11:	^{13}C-NMR-Spektrum des o-Xylols, $X_{Al_2Br_6} = 0.26$, 263 K	60

Abb.12: ^{13}C-NMR-Spektrum des p-Xylols, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.34, 303 K 60

Abb.13: ^{1}H-NMR-Spektrum des p-Xylols, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.29, 293 K 61

Abb.14: ^{1}H-NMR-Spektrum des o-Xylols, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.31, 283 K 61

Abb.15: ^{27}Al-NMR-Spektrum des o-Xylols, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.06, 353 K 62

Abb.16: ^{27}Al-NMR-Spektrum des o-Xylols, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.06, 293 K 62

Abb.17: Konzentrationsabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale des m-Xylols in Cyclohexan bei T = 303 K 65

Abb.18: Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale des m-Xylols in Cyclohexan bei X_{Ar} = 0.85 66

Abb.19: Konzentrationsabhängigkeit der aromatischen ^{1}H-Resonanzsignale des p-Xylols bei 293 K und 323 K 70

Abb.20: Konzentrationsabhängigkeit der Methyl-^{1}H-Resonanzsignale des o-Xylols bei 253 K und 303 K 70

Abb.21: Temperaturabhängigkeit der Methyl-^{1}H-Resonanzsignale des m-Xylols bei den Konzentrationen $X_{Al_2Br_6}$ = 0.34, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.27, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.19 und $X_{Al_2Br_6}$ = 0.14 71

Abb.22:	Konzentrationsabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale des o-Xylols bei 303 K	74
Abb.23:	Konzentrationsabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale des p-Xylols bei 323 K	74
Abb.24:	Konzentrationsabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale des m-Xylols bei 303 K	75
Abb.25:	Konzentrationsabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale (C-1,3) des m-Xylols bei 233 K und 303 K	76
Abb.26:	Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale des m-Xylols bei $X_{Al_2Br_6} = 0.23$	77
Abb.27:	Korrelation der ^{13}C-Resonanzsignale mit den ^{1}H-Resonanzsignalen bei verschiedenen Aluminiumbromidkonzentrationen	80
Abb.28:	Konzentrationsabhängigkeit der ^{27}Al-Resonanzsignale des m-Xylols bei 353 K	84
Abb.29:	Ramanspektrum des Systems Aluminiumbromid/Toluol bei $X_{Al_2Br_6} = 0.1$, 293 K	87
Abb.30:	Ramanspektrum des Systems Aluminiumbromid/p-Xylol bei $X_{Al_2Br_6} = 0.34$, 293 K	88
Abb.31:	Konzentrationsabhängigkeit der berechneten und gemessenen ^{13}C-Resonanzsignale des m-Xylols bei 303 K	91
Abb.32:	Konzentrationsabhängigkeit der berechneten und gemessenen ^{13}C-Resonanzsignale des p-Xylols bei 323 K	91

Abb.33: Darstellung von typischen π-, σ- und Proton-Additionskomplexen von Aromaten 94

Abb.34: Möglichkeiten eines Aluminiumbromid-Angriffes am Aromaten 105

Abb.35: Struktur des einfach verbrückten Aluminiumbromids 106

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In der organischen Chemie nehmen Friedel-Crafts-Reaktionen einen breiten Raum ein. Seit Entdeckung der Friedel-Crafts-Alkylierung im Jahre 1877 (1,2) war diese Reaktion Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, da sie den Zugang zu einer Vielzahl von Produkten ermöglicht. So ist auf diese Weise die Darstellung von Arylalkylkohlenwasserstoffen sowie von aliphatisch-aromatischen bzw. rein aromatischen Ketonen möglich. Nach neuerer Definition (3) kann es sich bei diesen Reaktionen um Substitutions-, Isomerisierungs-, Eliminierungs-, Crack-, Polymerisierungs- und Additionsreaktionen handeln, die unter der katalytischen Wirkung saurer Halogenide des Lewissäuretyps oder von Protonsäuren ablaufen. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Halogenide der dritten Hauptgruppe, insbesondere die des Aluminiums. Im Fall der Friedel-Crafts-Reaktion liegen mindestens drei Komponenten vor, so daß es während der Reaktion zeitweilig zur Bildung eines ternären Komplexes kommt. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Wechselwirkungen des binären Systems Aluminumbromid und aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht, um zunächst eine der auftretenden Wechselwirkungen genauer zu erfassen. Ferner liefern derartige Untersuchungen weitere Informationen über die Eigenschaften von Elektronen-Donator-Akzeptorkomplexen.

Wegen der Empfindlichkeit der Metallhalogenide gegenüber Wasser konnten lange Zeit keine Aussagen über die Wechselwirkungen von aromatischen Kohlen-

wasserstoffen mit Aluminiumbromid gemacht werden. Die Metallhalogenide zersetzen sich sofort in Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren unter Bildung von Halogenwasserstoff, z.B.

$$Al_2Br_6 + 6\ H_2O \longrightarrow 2\ Al(OH)_3 + 6\ HBr \qquad (1)$$

Der Bromwasserstoff bildet mit restlichem Aluminiumbromid und Aromaten Komplexe der Zusammensetzung $Ar \cdot HAlBr_4$ und $Ar \cdot HAl_2Br_7$. Diese sogenannten Proton-Additionskomplexe sind alle gelb- bis rotbraun gefärbt, während die wasserfreien binären Systeme Aluminiumbromid/aromatische Kohlenwasserstoffe farblos sind, wie von PERKAMPUS und ORTH (4) gezeigt wurde.

Von PERKAMPUS und BAUMGARTEN (5,6) wurden IR-spektroskopische Untersuchungen an Systemen durchgeführt, die außer Aromaten auch Äthylen als Donator enthielten. Eine Verschiebung der $>C=C<$-Valenzschwingungen zu niederen Wellenzahlen ließ eine Wechselwirkung erkennen. Da bei der IR-spektroskopischen Verfolgung der Wechselwirkungen erhebliche technische Schwierigkeiten bestanden, schlossen sich Raman-Untersuchungen dieser Systeme (7) an. Denn bei dieser Meßmethode treten keine speziellen Küvettenprobleme auf. SCHUMANN (7) gelang es aus den Ramanspektren der Systeme mit stärkerer Wechselwirkung Gleichgewichtskonstanten und thermodynamische Daten zu bestimmen. Die Ramanspektren konnten jedoch nur einen Beitrag zur Frage nach der Struktur des Aluminiumbromids im Komplex liefern. Informationen über die Gesamtstruktur des Komplexes waren aus kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen zu erwarten: Die Elektronendichten an den Atomen des Molekülgerüstes bestimmen die chemischen Verschiebungen

aller Kerne. Durch den Angriff des Aluminiumbromids werden die Elektronendichten beeinflußt. Dies sollte sich in den NMR-Spektren durch Veränderungen in den chemischen Verschiebungen gegenüber der reinen Spezies bemerkbar machen. Aus den ^{1}H-Resonanzsignalen sowie vor allem aus der größeren Anzahl der ^{13}C-Resonanzsignale sollten daher Aussagen über die Angriffsstelle im Molekülgerüst möglich sein. Darüber hinaus sollte untersucht werden, inwieweit aus temperatur- und konzentrationsabhängigen Messungen auch Angaben über die Gleichgewichtskonstanten und die thermodynamischen Daten zu gewinnen sind. Zusätzliche Informationen über die Art der Wechselwirkung sollten sich aus ^{27}Al-Messungen ergeben.

In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten über die Wechselwirkung von unterschiedlichen Donatoren mit Aluminiumbromid, die aber z.T. recht widersprüchlich sind. Es werden σ-Komplexe, bei denen ein vollständiger Elektronenübergang stattfindet, charge-transfer-Komplexe (8), π-Komplexe (9) oder die Ausbildung nur schwacher Wechselwirkungen (10) beschrieben. In den meisten Fällen (z.B. 11) sind die untersuchten Lösungen farbig, so daß sicher in nicht unbeträchtlichen Mengen Proton-Additionskomplexe vorlagen und die Meßergebnisse verfälschten.

Ferner wird das Verhalten des dimeren Aluminiumbromids bezüglich einer Dissoziation in aromatischen Kohlenwasserstoffen bisher unterschiedlich beurteilt.

Eine Monographie von PERKAMPUS (12) gibt einen zusammenfassenden Überblick über die bis 1973 erschienene Literatur sowie die angewandten Untersuchungsmethoden.

2 THEORETISCHER TEIL

2.1 Spezifische und nichtspezifische Wechselwirkungen

Für die Resonanz eines isolierten Atomkerns gilt die Grundgleichung der NMR-Spektroskopie:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_o \qquad (2)$$

Gleichung (2) besagt, daß die zur Resonanz benötigte Frequenz ν der eingestrahlten elektromagnetischen Strahlung dem äußeren Magnetfeld B_o proportional ist. Die Proportionalitätskonstante ist durch γ, das magnetogyrische Verhältnis, festgelegt. Sie ist eine für jede Kernart charakteristische Konstante.

Bei der Ausbildung von chemischen Bindungen wird das angelegte magnetische Feld B_o entsprechend der Lenz' schen Regel durch die Bindungselektronen geschwächt, so daß nur ein effektives Feld

$$B_{eff} = B_o - \sigma B_o$$

wirksam wird. Berücksichtigt wird dieser Effekt durch Einführung einer Korrekturgröße, der Abschirmkonstante σ. Somit erhält man für Gleichung (2)

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) B_o \qquad (3)$$

Die Abschirmkonstante σ ändert sich nicht nur bei der Ausbildung von chemischen Bindungen, sondern wird - wenn auch in viel geringerem Maße - durch jede Veränderung in der Umgebung der Bindungs-

elektronen beeinflußt. Da üblicherweise NMR-Spektren in Lösung aufgenommen werden, hat das Lösungsmittel je nach Struktur und physikalischen Eigenschaften Einfluß auf die Abschirmkonstante σ . Dieser Einfluß des Lösungsmittels σ_{LM} läßt sich nach BUCKINGHAM in vier Anteile zerlegen (13):

$$\sigma_{LM} = \sigma_B + \sigma_A + \sigma_W + \sigma_E \qquad (4)$$

Der Verschiebungsanteil σ_B resultiert bei einem äußeren Standard aus den unterschiedlichen Volumensuszeptibilitäten (Bulk Susceptibility) des äußeren Standards und der Probe. Dieser Effekt ist berechenbar (14,26).

σ_W repräsentiert eine Verschiebung zu tieferem Feld, die durch van der Waals-Kräfte (Dispersionskräfte) verursacht wird. Hierdurch kommt es zu einem weiteren Beitrag, da diese spezielle Wechselwirkung über die Bindungselektronen der beteiligten Moleküle abläuft. Bei Lösungsmitteln mit funktionellen Gruppen, die über freie Elektronenpaare verfügen, soll dieser Effekt noch größer sein. Experimentell wird er bestimmt, indem man die Lage der Resonanzsignale einer unpolaren isotropen Substanz (z.B. Methan) in verschiedenen Lösungsmitteln mit einem externen Standard bestimmt. Eine Suszeptibilitätskorrektur muß zusätzlich durchgeführt werden.

Die Bedeutung des Anteils der magnetischen Anisotropie σ_A ist bei den scheibchenförmigen Molekülen aromatischer Kohlenwasserstoffe besonders stark ausgeprägt. Aufgedeckt wurde dieser Effekt experimentell durch größere Abweichungen vom erwarteten Verhalten des Methans in aromatischen Lösungsmitteln unter Berücksichtigung von σ_W und σ_B.

Zusätzlich zu diesen Effekten tritt beim Lösen einer polaren Substanz in einem Lösungsmittel ein weiterer Anteil, der sogenannte Reaktionsfeldeffekt σ_E auf. Dieser Anteil kommt dadurch zustande, daß ein gelöstes polares Molekül im umgebenden Lösungsmittel ein Dipolmoment induziert. Das so aufgebaute Feld R - genannt Reaktionsfeld - erzeugt eine Veränderung der chemischen Verschiebung des gelösten Dipols. Indem BUCKINGHAM (13,15) das ONSAGER-Modell (16) auf diesen Effekt übertrug, gelang eine gewisse Quantifizierung. Demnach sollte das Reaktionsfeld R vom Dipolmoment, der Polarisierbarkeit des gelösten Dipols sowie der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels abhängen.

Falls es zu spezifischen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz kommt, wie z.B. bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken oder einer Komplexbildung, ist noch ein zusätzlicher Anteil σ_K zu berücksichtigen.
Die Gesamtabschirmkonstante σ_{gesamt} setzt sich dann aus einem unspezifischen Anteil σ_{LM}, der auf Grund von physikalischen Wechselwirkungen zustande kommt, und einem spezifischen Anteil σ_K zusammen, der die Stärke der chemischen Wechselwirkung charakterisiert.

$$\sigma_{gesamt} = \sigma_{LM} + \sigma_K \qquad (5)$$

Diese spezifischen Wechselwirkungen (σ_K) werden insbesondere im Fall von aromatischen Lösungsmitteln sowohl als Dipol-induzierter-Dipol-Wechselwirkung wie auch als charge-transfer-Komplex beschrieben. Diese beiden Modelle sind nicht unbedingt identisch. Bezüglich der Geometrie des Komplexes fordert das erste Modell, daß die Achse des Dipols des gelösten Moleküls parallel zur Aromatenebene liegt, während

beim zweiten Modell die Achse des Dipols des gelösten Moleküls auch senkrecht zur Aromatenebene orientiert sein könnte (17). Weiterhin besitzt das dipolare Modell eher einen physikalischen Charakter, wohingegen das charge-transfer-Modell eher einen chemischen Charakter hat.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß die Grenze zwischen unspezifischen (physikalischen) und spezifischen (chemischen) Wechselwirkungen fließend ist. Besonders gilt dies für den Reaktionsfeldanteil σ_E. KUNTZ und JOHNSTON (14) schlugen wegen der hier fehlenden scharfen Grenze zwischen spezifischen Wechselwirkungen σ_K und Lösungsmitteleffekten σ_{LM} und der Mängel der Reaktionsfeldtheorie vor, alle polaren Lösungsmitteleffekte als Komplexe zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel zu interpretieren. Es gelang ihnen, die Wechselwirkungen zwischen Nitromethan und nichtaromatischen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität mit dem gleichen mathematischen Formalismus zu interpretieren, wie er beispielsweise für die Interpretation der Wasserstoffbrückenbildung oder der Komplexbildung zwischen Benzol und polaren Substanzen angewandt wird.

Spezifische Wechselwirkungen zwischen aromatischen Lösungsmitteln und gelösten polaren Substanzen werden auch als Kollisionskomplexe bezeichnet (17, 18,19). Durch diese Bezeichnung soll zum Ausdruck gebracht werden, daß es sich um instabile Gebilde von sehr kurzer Lebensdauer (verglichen mit der charakteristischen NMR-Meßzeit) handelt, die sich durch eine nicht zufällige Orientierung von gelös-

tem Molekül und aromatischem Lösungsmittel auszeichnen. Ursache für diese kurzzeitige Orientierung kann eine Dipol-induzierter-Dipol- oder eine andere schwache chemische Assoziation sein.

Um den Anteil von σ_K der chemischen Verschiebung zu ermitteln, der auf die reine Komplexbildung zurückgeht, müßte der Anteil der unspezifischen Lösungsmitteleffekte σ_{LM} eliminiert werden. Die Absolutbeträge der einzelnen Anteile lassen sich mit Ausnahme von σ_B, dem Anteil der durch die unterschiedlichen Volumensuszeptibilitäten verursacht wird, nicht exakt berechnen. Messen lassen sie sich nur für wenige ausgewählte Systeme, wo möglichst nur zwei Anteile wirksam sind. Daher werden diese unspezifischen Lösungsmitteleffekte gewöhnlich vernachlässigt, was aber nur bei stärker Komplexbildung gerechtfertigt ist, oder es wird versucht, durch die Meßanordnung die Summe der unspezifischen Effekte zu ermitteln und damit die beobachtete Verschiebung des Komplexes zu korrigieren. Eine solche Methode wurde von HOMER et al (20,21) beschrieben: Zur Ermittlung der Komplexbildung von Chloroform mit Benzol wurden zwei Meßreihen durchgeführt. Zunächst wurde eine Probe von Cyclohexan in Benzol vermessen, die als externen Standard eine Kapillare mit Cyclohexan in gleicher Konzentration in einem inerten Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff) enthielt. Hierdurch lassen sich die Anteile σ_B, σ_A und σ_W bestimmen. σ_E wurde zu Null angenommen, da die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels dem Wert eins genügend nahe kam. In einer zweiten Meßreihe wurde eine

Probe von Chloroform mit Benzol vermessen, die als externen Standard eine Kapillare mit Chloroform in gleicher Konzentration in dem inerten Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff enthielt. Hierbei wurden die Anteile σ_K , σ_A , σ_W und σ_B wirksam. σ_E konnte wieder zu Null angenommen werden. Außerdem wurde auf Grund der Tatsache, daß das Chloroform sowohl in der Probe als auch im externen Standard in gleicher Konzentration vorlag, die Selbstassoziation des Chloroforms eliminiert. Durch Subtraktion der ersten Meßreihe von der zweiten ergab sich der Anteil der Komplexbildung σ_K unter Vernachlässigung der Differenzen von σ_W .

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme von Aluminiumbromid in aromatischen Kohlenwasserstoffen ließ sich diese Methode nicht anwenden, da die gelöste polare Substanz keine ^1H- oder ^{13}C-Kerne enthält. Daher wurden bei den ^1H- und ^{13}C-Messungen nicht die gelöste polare Komponente, wie es üblicherweise geschieht, sondern das Lösungsmittel vermessen. Die Resonanzsignale der Aromaten wurden in Abhängigkeit von der Aluminiumbromidkonzentration gegen einen externen Standard bestimmt. Betrachtet man das Aluminiumbromid als Lösungsmittel, so sollten auf die beobachtete chemische Verschiebung sämtliche, oben diskutierten Anteile, also σ_B , σ_A , σ_W , σ_E , $\sigma_{K'}$ und σ_K , Einfluß haben. $\sigma_{K'}$ stellt den Anteil der Selbstassoziation des Aromaten dar. In einer weiteren Meßreihe wurden die reinen Aromaten in Cyclohexan als inertem Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Konzentration vermessen. Hierbei sind die Anteile $\sigma_{B'}$, $\sigma_{A'}$, $\sigma_{W'}$, $\sigma_{E'}$ sowie ein Anteil $\sigma_{K'}$

für die Selbstassoziation des Aromaten wirksam. $\sigma_{A'}$, $\sigma_{W'}$ und $\sigma_{E'}$ lassen sich im Fall von Cyclohexan vernachlässigen (20). Nachdem beide Meßreihen um die Volumensuszeptibilität korrigiert worden waren, wurde durch Differenzbildung bei den entsprechenden Aromatenkonzentrationen $\sigma_{K'}$ eliminiert. Die verbleibende chemische Verschiebung enthält neben dem spezifischen Anteil der Komplexbildung σ_K noch den Anteil des Reaktionsfeldes σ_E, den Anteil der Dispersionskräfte σ_W und den Anteil der Anisotropie σ_A, die auf das Aluminiumbromid zurückgehen. Eine experimentelle Bestimmung dieser Anteile durch Messung der Resonanzsignale von Cyclohexan in Aluminiumbromid bei Konzentrationen, die denen der Systeme Aluminiumbromid/Aromat entsprechen, scheitert an der mangelnden Löslichkeit des Aluminiumbromids. Was den Term σ_E betrifft, erscheint es nicht sinnvoll, wegen der schon oben diskutierten Schwierigkeit gerade bei diesem Term zwischen spezifischer und unspezifischer Wechselwirkung zu unterscheiden. Somit kann auf eine gesonderte Betrachtung des Reaktionsfeldanteils verzichtet werden, so daß dieser Anteil dem Wechselwirkungsterm σ_K zugerechnet werden kann. Die Terme σ_A und σ_W haben sicherlich Einfluß auf die beobachtete chemische Verschiebung. Eine genaue Übereinstimmung zwischen den aus NMR-Resonanzmessungen berechneten mit den aus anderen Methoden bestimmten Gleichgewichtskonstanten, bei denen derartige Probleme nicht auftreten, ist daher nicht zu erwarten. Jedoch dürfte die Verfälschung durch die Anteile σ_A und σ_W nicht entscheidend sein, so daß eine Vernachlässigung, insbesondere von σ_W, gerechtfertigt zu sein scheint.

2.2 Standardisierung

Wenn man eine inerte Standardsubstanz, wie z.B. Tetramethylsilan (TMS), einer Meßprobe beimischt, haben beide Substanzen - die Standard- und auch die zu messende Substanz - die gleiche Volumensuszeptibilität, da die Probe eine homogene Mischung darstellt. Eine Suszeptibilitätskorrektur wird damit überflüssig. Während der Verschiebungseffekt der Suszeptibilität auf diese Weise ohne Schwierigkeit eliminiert wird, muß man sich jedoch darüber im klaren sein, daß die gemessene chemische Verschiebung zwischen internem Standard und zu messendem Kern die Differenz der Summen von allen verbleibenden zwischenmolekularen Anteilen der Abschirmkonstante (σ_A, σ_W, σ_E) darstellt. Für das Standardsignal muß in diesem Fall gefordert werden, daß es einer wechselnden Zusammensetzung der Lösung gegenüber invariant ist oder daß zumindest Verschiebungen seiner Position relativ zum beobachteten Kern nicht bemerkbar werden, d.h., daß beide Kerne in gleichem Maß verschoben werden. Hiervon kann jedoch vor allen Dingen bei unterschiedlich hohen Aromatenkonzentrationen nicht ausgegangen werden, da gerade diese Verbindungen sich durch hohe magnetische Anisotropien auszeichnen (23-25). Weiterhin erfordert ein interner Standard die Voraussetzung, daß er keinerlei Wechselwirkungen mit der zugeführten Lewissäure eingeht. Wegen des geringen experimentellen Aufwands ist bei Routinemessungen oder bei starken Wechselwirkungen - bei denen unspezifische Effekte vernachlässigbar werden - ein interner Standard

vorteilhaft. Jedoch ist bei der zu erwartenden geringen Größe der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wechselwirkungen die Anwendung eines externen Standards vorzuziehen. Bei den meisten Untersuchungen auf dem Gebiet der Bildung gerade schwacher Komplexe wird aus dem oben erwähnten Grunde auch bei aromatischen Lösungsmitteln eine interne Standardisierung benutzt, ohne im allgemeinen auf die Möglichkeit von Irrtümern hinzuweisen, die aus der unterschiedlichen chemischen Verschiebung des Standardsignals mit wechselnden Konzentrationen resultieren können. Erst in der neueren Literatur gelang es APPLETON und TYRELL (23), die Komplexbildung zwischen Acetylenderivaten und Aromaten unter Benutzung eines externen Standards befriedigend zu deuten, während die Daten, die mit Hilfe eines internen Standards erhalten worden waren, mit keinem Modell interpretiert werden konnten. Die Suszeptibilitätskorrekturen sind im Fall der ^{1}H-Messungen besonders wichtig, da die chemischen Verschiebungen dieser Kernart im allgemeinen nur wenige ppm betragen. Die Suszeptibilitätskorrekturen lassen sich nach bekannten Methoden durchführen (26).

2.3 Mögliche Wechselwirkungen von Aluminumbromid mit aromatischen π-Donatoren

Zur Deutung der Wechselwirkungen zwischen Aluminiumbromid und aromatischen π-Donatoren entwickelte BRACKMANN (27) die Vorstellung einer zwischenmole-

kularen Mesomerie zwischen einem Elektronen-Donator (D) und einem Elektronen-Akzeptor (A):

$$D + A \rightleftharpoons \left[D \cdots A \leftrightarrow D^{+} \cdots A^{-}\right] \qquad (6)$$

Von MULLIKEN (28-30) wurde für die Elektronen-Donator-Akzeptor-Wechselwirkung - kurz EDA-Komplex genannt - eine umfassende quantenmechanische Theorie entwickelt. Außerdem gab er eine Klassifizierung der EDA-Wechselwirkung an Hand der Donator- und Akzeptortypen (31).

Bei den Wechselwirkungen von Aluminiumbromid und aromatischen Kohlenwasserstoffen sind demnach folgende Möglichkeiten der Komplexbildung in Betracht zu ziehen. Die Aromaten stellen Donatoren des π-Typs dar, d.h. das Elektron befindet sich in einem bindenden π-Orbital. Der Akzeptor verfügt über freie (vakante) Orbitale am Aluminiumatom und antibindende σ-Orbitale an den Halogenatomen zur Aufnahme des Elektrons. Dementsprechend bezeichnet man die Wechselwirkung als bπ-v- oder als bπ-aσ-Wechselwirkung. In Abb. 1 sind die verschiedenen Möglichkeiten der Komplexbildung dargestellt.

Die Fälle I.1 und II.1 stellen eine bπ-v-Wechselwirkung dar, während die Fälle I.2 und II.2 eine bπ-aσ-Wechselwirkung ergeben. Fall II.3 stellt im Gegensatz zu den vorgenannten π-Komplexen einen σ-Komplex dar, in dem eine polare Kohlenstoff-Metall-Bindung vorliegt: bπ-v.
Die Fälle III.1 und III.2 erfordern die Dissoziation des Aluminiumbromids in ionische Bruchstücke. Dies

führt zur Bildung eines $b\pi$-v^+-π-Komplexes bzw. im Fall III.2 zu einem σ-Komplex.

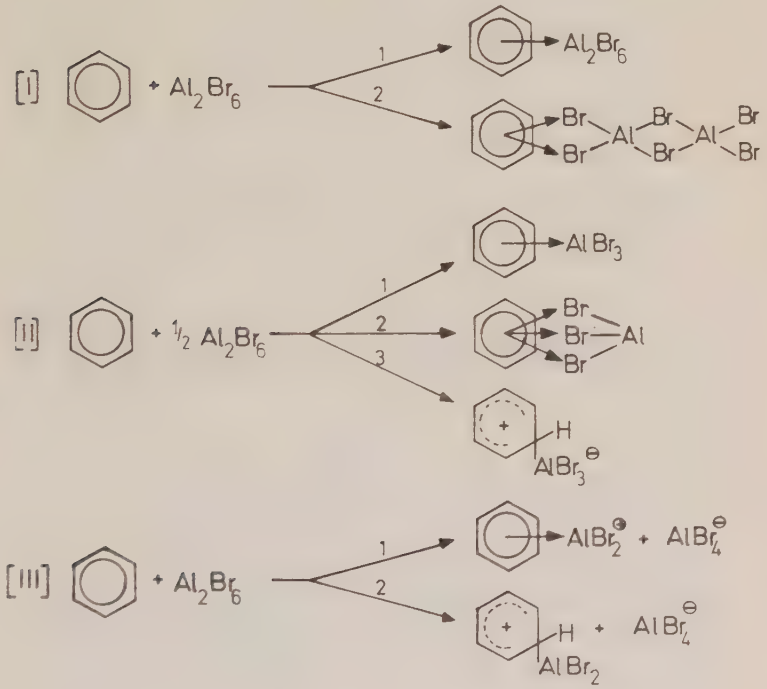
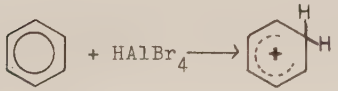


Abb. 1: Verschiedene Komplexbildungsmöglichkeiten zwischen Aluminiumbromid und aromatischen Donatoren

Die Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren führt zusätzlich über die Bildung von Bromwasserstoff (siehe Gleichung 1) zur Anwesenheit von Proton-Additionskomplexen (siehe Abschnitt 1), wie z.B.

$$2\ HBr + Al_2Br_6 \longrightarrow 2\ HAlBr_4 \qquad (8a)$$



(8b)

Entsprechende Proton-Additionskomplexe können auch mit dimerem Aluminiumbromid gebildet werden.

2.4 Allgemeine Prinzipien zur Untersuchung von Komplexen in Lösung

Die besondere Schwierigkeit, Daten von den hier untersuchten Komplexen zu erhalten, liegt darin, daß sie nicht in reiner Form zugänglich sind. Sie können nur in flüssigen Mischungen untersucht werden, d.h. unter Bedingungen, bei denen die Dissoziation des Komplexes in seine Ausgangskomponenten wahrscheinlich ist. Dies gilt besonders für schwache Wechselwirkungen. In einem solchen Fall charakterisieren die gemessenen physikalischen Eigenschaften nicht unbedingt den individuellen Komplex, sondern eine Mischung des Komplexes mit seinen ursprünglichen Bestandteilen. Es ist sogar denkbar, daß mehrere Komplexe unterschiedlicher Zusammensetzung mit den Ausgangsstoffen im Gleichgewicht stehen und auf die

gemessenen physikalisch-chemischen Größen Einfluß nehmen. Um Daten des Komplexes zu erhalten, müssen die Gleichgewichtskonstanten der Bildungs- bzw. Dissoziationsreaktion bekannt sein.

Unter der Voraussetzung, daß nur ein Gleichgewicht im betrachteten Konzentrationsbereich vorliegt, gibt Gleichung (9) die Bildungsreaktion wieder,

$$q \cdot D + p \cdot A \rightleftharpoons D_q A_p \qquad (9)$$

wobei D und A den Donator bzw. den Akzeptor bezeichnen und q und p die stöchiometrischen Äquivalenzzahlen.
Für den Fall, daß die Aktivitätskoeffizienten der Substanzen in Lösung gleich eins sind, läßt sich die Gleichgewichtskonstante K durch die Konzentrationen ausdrücken.

$$K = \frac{\left[D_q A_p\right]}{\left[D\right]^q \cdot \left[A\right]^p} \qquad (10)$$

$\left[A\right]$, $\left[D\right]$ und $\left[D_q A_p\right]$ sind die Gleichgewichtskonzentrationen der Komponenten A, D und des Komplexes. Häufig wird die Gleichgewichtskonstante in Molenbrüchen ausgedrückt.

$$K_x = \frac{x_K}{x_A^{\,p} \cdot x_D^{\,q}} \qquad (10a)$$

Die Massenbilanz des Systems läßt sich durch

Gleichung (11a, 11b) ausdrücken,

$$X_A = x_A + p \cdot x_K \tag{11a}$$

$$X_D = x_D + q \cdot x_K \tag{11b}$$

wobei X_A und X_D die Ausgangsmolenbrüche des Akzeptors bzw. Donators und x_K den Molenbruch des Komplexes bedeuten.

Jede physikalisch-chemische Eigenschaft, die dem Additivitätsgesetz gehorcht, läßt sich als Summe aller Anteile der Mischungskomponenten beschreiben,

$$Z = \sum_{i=1}^{n} x_i Z_i + x_s Z_s \tag{12}$$

wobei x_i den Molenbruch, Z_i die physikalisch-chemische Größe der i-ten Komponente und x_s, Z_s die entsprechenden Größen des Lösungsmittels darstellen. Für den Fall, daß nur ein Komplex definierter Zusammensetzung im System gebildet wird, läßt sich Gleichung (12) schreiben

$$Z = x_K Z_K + x_A Z_A + x_D Z_D + x_s Z_s \tag{13}$$

Alle bekannten Methoden für die gleichzeitige Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten und des physikalisch-chemischen Parameters des Komplexes beruhen auf der Anwendung der Gleichungen (10a), (11a), (11b) und (13) (32). Selbst im einfachsten Fall q = p = 1 enthalten diese Gleichungen die fünf Unbekannten x_A, x_D, x_K, Z_K und K_x, von denen sich

drei nach den obigen Gleichungen eliminieren lassen. Dies bedeutet, daß die Gleichgewichtskonstante K_x und der physikalisch-chemische Parameter Z_K nur ermittelt werden können, wenn man diese Gleichungen für mindestens zwei verschiedene Konzentrationen löst.

2.5 Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten aus NMR-Messungen

In der ersten Hälfte der fünfziger Jahre wurde die Protonenresonanzspektroskopie erstmals auf die Untersuchung der Wasserstoffbrückenbindung angewandt (33). Seither hat sich die NMR-Spektroskopie zu einer leistungsfähigen Methode zur Untersuchung von chemischen Gleichgewichten in Lösung entwickelt. Unter günstigen Bedingungen, wenn die Austauschgeschwindigkeit des betrachteten Kerns verglichen mit der NMR-Zeitskala gering ist, lassen sich im Spektrum Resonanzsignale für den freien und den komplexierten Kern beobachten. Aus der Integration der Signale ist dann eine Berechnung der Gleichgewichtskonstante möglich (35,36). Auf diese Weise läßt sich beispielsweise die Gleichgewichtskonstante des Keto-Enolgleichgewichts von Acetylaceton aus dem ^{1}H-Spektrum bestimmen (34).

Komplizierter ist die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten, wenn ein schneller Austausch (stets relativ zur NMR-Zeitskala) stattfindet. In der Regel

hat man es in der NMR-Spektroskopie mit diesem Fall zu tun, da diese Meßmethode relativ langsam ist, wie ein Vergleich in Abb. 2 zeigt.

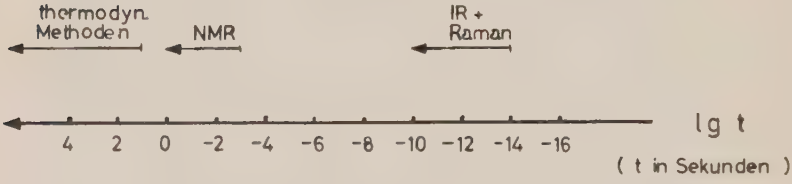


Abb. 2: Untere Zeitschranke für Informationen über zeitabhängige, molekulare Prozesse mit unterschiedlichen experimentellen Methoden

So sind aus NMR-Messungen nur Aussagen über Spezies mit relativ großer Lebensdauer möglich, während Raman- und IR-Messungen auch Auskunft über Veränderungen in sehr viel kürzerer Zeit zulassen. Dagegen steht man in der UV- und IR-Spektroskopie insbesondere bei der Untersuchung schwacher Wechselwirkungen oft vor Intensitätsproblemen, da die Konzentrationsabhängigkeit der Intensität schwacher Banden gemessen werden muß. Der Nachteil der NMR-Spektroskopie - nämlich daß in Lösung meist nur ein Signal zu beobachten ist - wird durch den Umstand wettgemacht, daß die spektrale Lage dieses Signals durch deutliche Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeiten gekennzeichnet ist, die die Grundlage für die quantitative Bestimmung des Gleichgewichts bilden. Hochauflösende Spektrometer begünstigen sogar diese Methode besonders zur Unter-

suchung schwacher Wechselwirkungen, denn bereits geringfügige Änderungen der molekularen Struktur haben meßbare Veränderungen der hochempfindlichen Resonanzfrequenzen zur Folge.

Nach den erfolgreichen Untersuchungen von Wasserstoffbrückensystemen wurde Anfang der sechziger Jahre die NMR-Spektroskopie auch auf Elektronen-Donator-Akzeptorkomplexe angewandt (37-39), da beide Gleichgewichte formal gleich sind (Gleichung 14)

$$A + n\,D \rightleftharpoons AD_n \qquad (14)$$

wobei A, D und AD_n die übliche Bedeutung haben und n die Anzahl der im Komplex gebundenen Donatormoleküle ist.
Für die beobachtete chemische Verschiebung des Donators gilt im Falle des schnellen Austauschs (33).

$$\delta_{beob} = \frac{a}{a + n \cdot a_K}\,\delta_D + n \cdot \frac{a_K}{a + n \cdot a_K}\,\delta_{AD_n} \qquad (15)$$

Hierbei bedeuten δ_{beob} die beobachtete chemische Verschiebung und δ_D bzw. δ_{AD_n} die theoretischen chemischen Verschiebungen des Donators bzw. des Komplexes. a und a_K sind die Molzahlen des im Gleichgewicht vorhandenen Donators und Komplexes und n gibt die Anzahl der im Komplex gebundenen Aromatenmoleküle an. Für die Gleichgewichtskonstante K_x gilt analog zu Gleichung (10a) die Gleichung

$$K_x = \frac{x_K}{x_A \cdot x_D^{\,n}} \qquad (16)$$

2.6 Einfluß des Lösungsmittels und der Konzentration auf die Gleichgewichtskonstante

Die Gleichungen (10a) bzw. (16) gelten nur für ideale Lösungen. Sobald das Lösungsmittel nicht mehr als inertes Medium angesehen werden kann, ergibt sich mit diesen Gleichungen eine scheinbare oder stöchiometrische Gleichgewichtskonstante Q_x (32,47). In diesem Zusammenhang müssen zwei Faktoren erwähnt werden, die die Gleichgewichtskonstante beeinflussen. Das sind zum einen das nicht ideale Verhalten der Lösungen und zum anderen eine Wechselwirkung des Lösungsmittels mit einer oder mehrerer Komponenten des Systems.

a) Der erste Faktor macht sich bei konzentrierten Lösungen bemerkbar, bei denen die Aktivitätskoeffizienten nicht mehr gleich eins gesetzt werden können. Bei Systemen mit nur schwachen Wechselwirkungen kann jedoch auf hohe Konzentrationen der Komponenten nicht verzichtet werden, da niedrige Konzentrationen entweder zu kompletter Dissoziation oder zu so geringer Bildung des Komplexes führen, daß die Empfindlichkeit der Meßmethode für die Beobachtung des Prozesses nicht mehr ausreicht. Für nicht ideale Lösungen kann die Gleichgewichtskonstante ausgedrückt werden durch Gleichung (17).

$$K_x = \frac{x_{AD}}{x_A \cdot x_D^n} \cdot \frac{\xi_{AD}}{\xi_A \cdot \xi_D^n} = Q_x \cdot \frac{\xi_{AD}}{\xi_A \cdot \xi_D^n} \qquad (17)$$

Hierbei sind ξ die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten der Lösung und Q_x die scheinbare Gleichgewichtskonstante.

b) Der zweite Faktor muß berücksichtigt werden bei Lösungsmitteln mit Donator- oder Akzeptoreigenschaften. Hierbei wird das eigentliche Gleichgewicht (Gleichung 14) durch eine Reihe konkurrierender Gleichgewichte verfälscht.

$$D + S \overset{K_{DS}}{\rightleftharpoons} DS \qquad (18a)$$

$$A + S \overset{K_{AS}}{\rightleftharpoons} AS \qquad (18b)$$

$$DA + S \overset{K_{DAS}}{\rightleftharpoons} DAS \qquad (18c)$$

Das bedeutet, daß jede Komponente mit dem Lösungsmittel S reagiert. Die Gleichgewichtskonstante läßt sich in ähnlicher Weise wie in Gleichung (17) darstellen (106):

$$K_x = Q_x \frac{(1+[S]\cdot K_{AS})(1+[S]\cdot K_{DS})}{1+[S]\cdot K_{DAS}} \qquad (19)$$

Bei schwachen Komplexen, d.h. bei einem kleinen Wert für die Gleichgewichtskonstante K_x, kann der Quotient schon beträchtlichen Einfluß auf die Größe von K_x haben.

Ferner finden sich in der Literatur zahlreiche Hinweise auf Wechselwirkungen der sogenannten inerten Lösungsmittel, wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff, mit den Komponenten des Systems (41-44). Aus diesen Gründen wurde bei den hier durchgeführten Untersuchungen auf ein Lösungsmittel verzichtet.

2.7 Wahl der Konzentrationsskala

Gleichgewichtskonstanten und daraus berechenbare thermodynamische Daten von Komplexen mit schwacher Wechselwirkung, die aus spektroskopischen Messungen ermittelt worden sind, weisen oft bei verschiedenen Autoren unterschiedliche Werte auf. Neben Meßfehlern liegt die Ursache auch darin, daß zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten von unterschiedlichen Konzentrationsskalen ausgegangen wird (48), wobei für den Aktivitätskoeffizienten (siehe Gleichung 17) ein Wert von ungefähr eins angenommen wird. Nur bei verdünnten Lösungen sind jedoch die numerischen Werte der Aktivitätskoeffizienten in den verschiedenen Konzentrationsmaßen gleich, so daß sich in diesem Fall für die scheinbare Gleichgewichtskonstante einander entsprechende Werte in den verschiedenen Konzentrationsmaßen ergaben. Einige Autoren (45) ermittelten für ein bestimmtes System die Gleichgewichtskonstanten in den verschiedenen Konzentrationseinheiten und die chemischen Verschiebungen des Komplexes δ_K. Zufriedenstellende Übereinstimmung ergab sich nur für die Berechnung der chemischen Verschiebungen δ_K aus Molenbrüchen und molaren Einheiten. Bei spektroskopischen Untermikroskopisches Modell zugrunde, um die experimentellen Werte zu interpretieren und um die Gleichgewichtskonstanten und die chemischen Verschiebungen des reinen Komplexes zu erhalten. Um eine konsistente Repräsentation des Systems zu haben, sollten Konzentrationseinheiten benutzt werde, die diesem mikroskopischen Modell entsprechen. Im Gegensatz zu den übrigen Konzentrationsmaßen stellt der Molenbruch eine makroskopische Konzentrationsskala

dar, welche die mikroskopischen Verhältnisse wiederspiegelt und deshalb die verläßlichsten Werte für die Parameter des Komplexes liefert (46). Weiterhin besitzt der Molenbruch den Vorteil von der Temperatur unabhängig zu sein, da er nicht vom Volumen abhängt.

2.8 Überblick über einige Methoden zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten

Ausgehend von Gleichung (15) und (16) werden in der Literatur eine ganze Reihe von Verfahren zur graphischen und rechnerischen Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten schwacher Komplexe beschrieben (49-64).

Die weitaus gebräuchlichste Methode bedient sich einer Gleichung, die der in der optischen Spektroskopie schon seit langem unter dem Namen BENESI-HILDEBRAND-Gleichung bekannten analog ist (65). Dieses Verfahren ist an eine Reihe von Voraussetzungen gebunden, wie z.B. daß eine Komponente - meist der Donator - im Überschuß vorliegt, nur ein Gleichgewicht existiert und daß keine Eigenassoziation der Komponenten stattfindet. Weiterhin setzten sich viele Autoren kritisch mit der graphischen Auswertung der BENESI-HILDEBRAND-Gleichung auseinander. Es wurde sogar gezeigt, daß ein linearer Verlauf der Auftragung noch kein Beweis für die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen ist (49 und dort zitierte Literatur). Auch Modifizierungen dieser Methode, die vergleichbare Konzentrationen von Donator und Akzeptor berück-

sichtigen, sind nur bei speziellen Systemen anwendbar (49).
Einige weitere Methoden, die jedoch weniger breite Anwendung gefunden haben, sind in der oben angeführten Literatur beschrieben.

2.9 Herleitung des benutzten Auswertungsverfahrens

Da es bei den hier durchgeführten Untersuchungen wegen der in Abschnitt 2.6. angeführten Gründe unzweckmässig war, die Voraussetzungen für obige Methode einzuhalten, wurde auf ein rechnerisches Verfahren, das auf Arbeiten von KAISER basiert, zurückgegriffen (66). Für das hier vorliegende Problem ergibt sich folgender Formalismus.
Löst man Aluminiumbromid in aromatischen Kohlenwasserstoffen, so beobachtet man nur ein Resonanzsignal, welches sich aus den chemischen Verschiebungen der einzelnen Spezies, gewichtet mit ihrer jeweiligen Konzentration, nach Gleichung (15) zusammensetzt. Zur Veranschaulichung sind die Verhältnisse in Abb. 3 schematisch dargestellt.

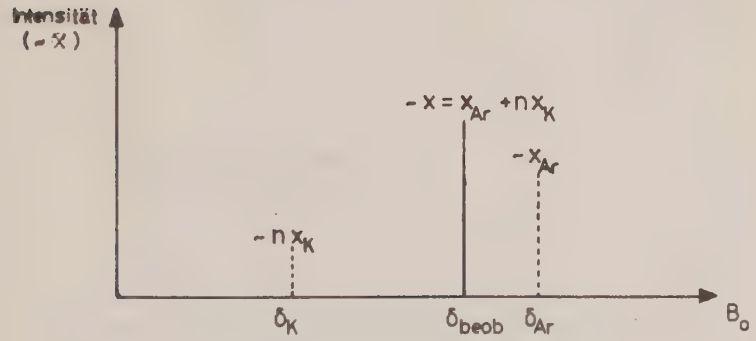


Abb. 3: Schematisches Spektrum für die Komplexbildung von Methylbenzolen mit Aluminiumbromid

Hierbei bedeuten die gestrichelten Linien die hypothetischen Resonanzsignale des komplexierten (δ_K) und des nichtkomplexierten Aromaten (δ_{Aromat}), die man bei großer Lebensdauer - relativ zur NMR-Zeitskala - messen könnte. Die durchgezogene Linie entspricht dem tatsächlich beobachteten Resonanzsignal δ_{beob}.

Nach Abschnitt 2.5 gilt für das beobachtete Resonanzsignal δ_{beob}

$$\delta_{beob} = \frac{a}{a + n \cdot a_K} \delta_{Ar} + n \frac{a_K}{a + n \cdot a_K} \delta_K \qquad (15)$$

wobei a und a_K die Molzahlen des im Gleichgewicht vorhandenen freien und komplexierten Aromaten sind. n gibt die Anzahl der im Komplex gebundenen Aromatenmoleküle an. Durch Einführung der Molenbrüche der im Gleichgewicht vorhandenen Komponenten freier Aromat (x_{Ar}), komplexierter Aromat (x_K) und freies Aluminiumbromid (x_b) - siehe Gleichung (24a-c) - erhält man

$$\delta_{beob} = \frac{x_{Ar} \cdot \delta_{Ar} + n \cdot x_K \cdot \delta_K}{x_{Ar} + n \cdot x_K} \qquad (20)$$

Gleichung (20) enthält drei Unbekannte x_{Ar}, x_K und δ_K. δ_{Ar} ist Null, da alle Resonanzsignale auf den reinen Aromaten bezogen sind.

Betrachtet man zur Ermittlung von x_{Ar} und x_K das Gleichgewicht, das nach Ramanuntersuchungen mit größter Wahrscheinlichkeit vorliegt (92),

$$n\ Ar + Al_2Br_6 \rightleftharpoons Ar_n \cdots Al_2Br_6 \qquad (21)$$

so gilt für die Einwaagemolzahlen von Aromat (A) und Aluminiumbromid (B)

$$A = a + n\,a_K \tag{22a}$$

$$B = b + a_K \tag{22b}$$

Ferner gilt für den Einwaagemolenbruch des Aromaten (X)

$$X = \frac{A}{A + B} \tag{23}$$

x_{Ar}, x_K und x_b sollen die Molenbrüche der tatsächlich im Gleichgewicht vorhandenen Komponenten freier Aromat, komplexierter Aromat und freies Aluminiumbromid darstellen. Es gilt

$$x_{Ar} = \frac{a}{a + a_K + b} \tag{24a}$$

$$x_K = \frac{a_K}{a + a_K + b} \tag{24b}$$

$$x_b = \frac{b}{a + a_K + b} \tag{24c}$$

Durch Substitution von Gleichung (22a) und (22b) in Gleichung (23) erhält man

$$X = \frac{a + n \cdot a_K}{a + (n+1) \cdot a_K + b} \tag{25}$$

Erweitert man Gleichung (25) mit $\frac{1}{a+a_K+b}$ so ergibt sich unter Benutzung von Gleichung (24a-c)

$$X = \frac{x_{Ar} + n \cdot x_K}{x_{Ar} + (n+1) \cdot x_K + x_b} \tag{26}$$

Hierbei läßt sich x_b eliminieren, indem man die Summe der Molenbrüche

$$x_{Ar} + x_K + x_b = 1 \qquad (27)$$

in Gleichung (26) einsetzt.

$$X = \frac{x_{Ar} + n \cdot x_K}{1 + n \cdot x_K} \qquad (28)$$

Für die Gleichgewichtskonstante K_x gilt

$$K_x = \frac{x_K}{x_{Ar}^{\,n} \cdot x_b} \qquad (29)$$

Durch Auflösen nach x_K und Multiplizieren mit $\frac{x_b + x_K}{x_b + x_K}$ ergibt sich unter Ausnutzung von Gleichung (27) und (29)

$$x_K = x_{Ar}^{\,n} \cdot K_x \cdot \frac{1 - x_{Ar}}{1 + K_x \cdot x_{Ar}^{\,n}} \qquad (30)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (30) in Gleichung (28) erhält man

$$D \cdot x_{Ar}^{\,n+1} - E \cdot x_{Ar}^{\,n} + x_{Ar} - X = 0 \qquad (31)$$

wobei D und E folgende Bedeutung haben

$$D = K_x(1 + n\,X - n) \qquad (32a)$$

$$E = K_x(X\,(n - 1) - n) \qquad (32b)$$

Für den Fall $n = 1$ ergibt sich für x_{Ar}

$$x_{Ar} = \frac{E - 1}{2D} \pm \sqrt{\left(\frac{E - 1}{2D}\right)^2 + \frac{X}{D}} \qquad (33)$$

wobei der negative Wurzelwert entfällt, da er kein physikalisch sinnvolles Ergebnis liefert.
Für die Fälle $n > 1$ läßt sich x_{Ar} ermitteln, indem man die Nullstellen der Funktion $F(x_{Ar})$ (Gleichung 31) bestimmt. Die Nullstelle muß in einem Bereich von $0 < x_{Ar} < 1$ liegen, um physikalisch sinnvoll zu sein.

Mit dem berechneten Wert für x_{Ar} läßt sich der zugehörige Molenbruch der komplexierten Aromaten (x_K) nach Gleichung (30) berechnen.

Auf diese Weise erhält man mit vorgegebenen Werten für n und K_x für alle Einwaagemolenbrüche des Aromaten (X) die entsprechenden Werte für x_{Ar} und x_K. Mit diesen Wertepaaren x_{Ar} und x_K läßt sich dann δ_K für jeden Einwaagemolenbruch bei gemessenem δ_{beob} aus Gleichung (20) mit $\delta_{Ar} = 0$ berechnen.

Für die berechnete Gesamtverschiebung $\delta_{i,ber}$ des i-ten Einwaagemolenbruches folgt entsprechend aus Gleichung (20)

$$\delta_{i,ber} = \left[n \frac{x_K}{x_{Ar} + n\, x_K} \cdot \delta_K \right]_{i,ber} \qquad (34)$$

Die Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener chemischer Verschiebung $\delta_{i,ber}$ und $\delta_{i,beob}$ für jeden Meßpunkt läßt sich mit der Standardabweichung f beurteilen.

$$f = \sqrt{\frac{\sum_{a=1}^{i} (\delta_{i,ber} - \delta_{i,beob})^2}{i_{max} - 1}} \qquad (35)$$

Das Wertepaar (n, K_x), das die kleinste Standardabweichung ergibt, wird als das wahrscheinlichste angenommen. Aus stöchiometrischen Gründen kann n nur ganzzahlig oder gebrochen ganzzahlig sein. Untersucht wurden die Werte n = 0.5, 1, 2, 3, 4.

Zur Veranschaulichung ist in Abb. 4 für die einzelnen n-Werte die Größe der Stanardabweichung in Abhängigkeit von K_x für den Fall des m-Xylols dargestellt.

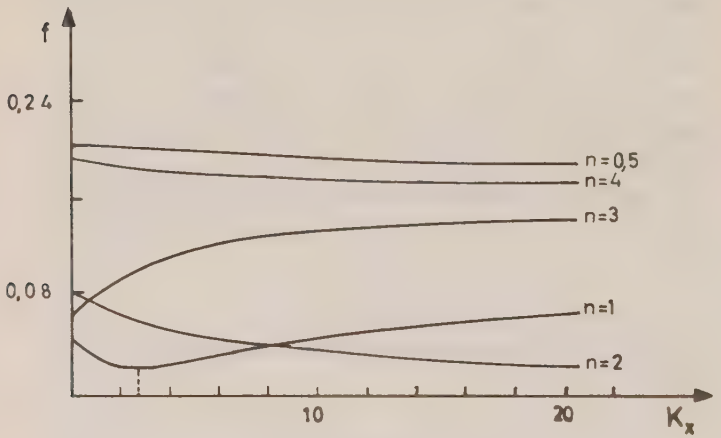


Abb. 4: Abhängigkeit der Standardabweichung f von der Gleicngewichtskonstanten für verschiedene Werte von n am Beispiel des m-Xylols

Die gestrichelte Linie zeigt den K_x- und den n-Wert, die beide dem Modell entsprechen, das sich mit den Meßwerten am besten vereinbaren läßt.

Das hier verwendete Verfahren basiert auf der Voraussetzung, daß es nur ein Komplexgleichgewicht über den gesamten Konzentrationsbereich gibt, d.h. es existiert nur ein definierter Komplex im meßbaren

Konzentrationsbereich. Da keine getrennten Resonanzsignale für den komplexierten und den freien Aromaten beobachtet werden, kann ferner angenommen werden, daß im beobachteten Temperaturbereich (233-323 K) ein schneller Austausch der Aromatenmoleküle zwischen komplexiertem und nichtkomplexiertem Zustand im Vergleich zur charakteristischen NMR-Meßzeit (ca. 10^{-3} s) stattfindet.

Im benutzten Rechenprogramm werden enggerasterte Werte der Gleichgewichtskonstanten K_x sowie für n die Werte 0.5, 1, 2, 3, 4 vorgegeben und daraus die zugehörige chemische Verschiebung und aus Gleichung (35) die zugehörige Standardabweichung berechnet. Unabhängig vom Rechenprogramm werden die benötigten Größen für den Fall n = 1 direkt aus Gleichung (33) berechnet, was auch für die Fälle n = 0.5, 2 und 3 möglich ist, aber auf algebraische Gleichungen höheren Grades führt. Wegen Unhandlichkeit der expliziten Lösungen der auftretenden algebraischen Gleichungen dritten und vierten Grades wurde in diesen Fällen darauf verzichtet und ein für alle n gültiges Rechenverfahren benutzt. Nach Berechnung sämtlicher Werte wird durch Vergleich mit den Meßdaten die günstigste Kombination von n und K_x ermittelt. Die Genauigkeit dieser Methode wird durch die Schrittweite der Variation von K_x bestimmt. Bei zu großer Schrittweite ist es möglich, daß eine ungenügend günstige Kombination ermittelt wird, die zwar die beste von allen berechneten aber nicht die günstigste insgesamt ist. Um diese Möglichkeit auszuschalten, wurden die Ergebnisse nach dem Simplexverfahren (83) überprüft. Dieses Optimierungsprogramm sucht mit einer andersartigen Strategie die günstigsten Werte: es startet von vorgegebenen Werten und variiert diese dann so, daß sie sich den günstigsten

Werten mit einer durch ein Abbruchkriterium vorgegebenen Genauigkeit nähern. Dadurch wird sowohl die Anzahl der Funktionsaufrufe bedeutend verringert als auch sichergestellt, daß stets die tatsächlich günstigsten Werte ermittelt werden. Die rationelle Arbeitsweise dieses Programms ist besonders von Vorteil im Falle einer größeren Anzahl von Optimierungsvariablen, wie z.B. bei mehreren Gleichgewichten.
Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen lieferten beide Verfahren gleiche Ergebnisse.

Bei den hier vorliegenden hochkonzentrierten Mischungen ist der Quotient der Aktivitätskoeffizienten in Gleichung (17) konzentrationsabhängig und ist im Falle großer Aluminiumbromidkonzentrationen nicht gleich eins zu setzen. Daher stellen die so ermittelten Konstanten (K_x) keine thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten im strengen Sinne dar, sondern lassen sich nur als Maß für die Stärke der Wechselwirkung heranziehen. Aus diesem Grunde ist auch die Ermittlung thermodynamischer Daten aus diesen berechneten K_x-Werten nicht sinnvoll.

3 APPARATIVER UND EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Vorbereitung der Substanzen

3.1.1 Aromaten und Lösungsmittel

Toluol, o-, m-, p-Xylol und Cyclohexan p.A. wurden mit Lithiumaluminiumhydrid zwölf Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend über eine 1m lange Füllkörperkolonne unter Stickstoffspülung im Rücklaufverhältnis 1:50 destilliert. Vor- und Nachlauf wurden verworfen. Das Destillat wurde nach Einfrieren mit flüssigem Stickstoff im Ölpumpenvakuum in einen Vorratskolben A (siehe Abb. 5) abgeschmolzen. Der Vorratskolben wurde an eine spezielle Destillationsapparatur angesetzt, diese im Hochvakuum (HV) auf ca. 10^{-6} mbar evakuiert und dann an der Verengung F abgeschmolzen. Mittels eines in Glas eingeschmolzenen Eisenkernes B (magnetischer Hammer) wurde eine vorher eingebrachte Ampulle mit ca 0.5 g Lithiumaluminiumhydrid (C) sowie das Zertrümmerungsventil (D) zerschlagen. Durch das T-förmige Glasrohr in Teil E wurde verhindert, daß das hochstäubende Lithiumaluminiumhydrid in die Gefäße G1 und G2 gelangt. Mit fächelnder Flamme wurden die Aromaten fünfmal hin und her destilliert, um so an den Glaswandungen haftende Wasserspuren zu beseitigen. Sodann wurden die getrockneten Aromaten in den Gefäßen G1 und G2 abgeschmolzen.

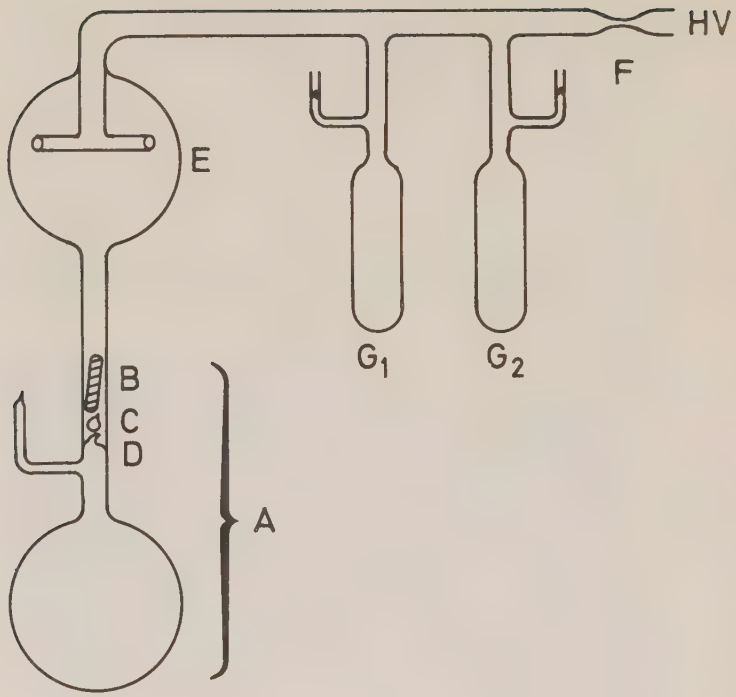


Abb. 5: Glasapparatur zur Destillation der Aromaten im Hochvakuum

In gleicher Weise wurden die Aromaten aus den Gefäßen G1 und G2 mittels eines Rechens in ca. 10 ml große Ampullen destilliert, welche an ihrem unteren Ende eine Sollbruchstelle (S) aufweisen (siehe Abb. 6).

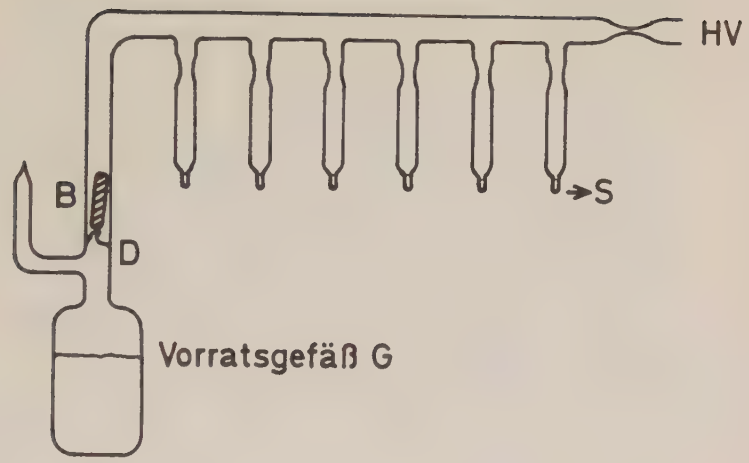


Abb. 6: Glasrechen zur Füllung der Aromaten- bzw. Aluminiumbromid-Ampullen

3.1.2 Aluminiumbromid

Das Alumimiumbromid wurde nach BRAUER (67) aus 99.99 %iger Aluminiumfolie und Brom unter einem Stickstoffstrom dargestellt. Das gelblich-braune Rohprodukt wurde über feinverteiltem Aluminium auf Siedetemperatur (257 °C) gehalten und nach weitgehender Entfärbung in ein Vorratsgefäß (siehe A in Abb. 5) abgeschmolzen. Zur weiteren Reinigung wurde es mehrmals im Hochvakuum über ein mit

Glaskörpern gefülltes Rohr destilliert, wobei die Verbindung zum Pumpstand nicht unterbrochen wurde. Leicht flüchtige Bestandteile (z.B. Brom) wurden in mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfallen abgefangen. Das rein weiße Endprodukt wurde sodann mittels eines Rechens (Abb. 6) in Ampullen - ebenfalls mit einer Sollbruchstelle versehen - überdestilliert. Hierbei war zu beachten, daß alle Glasteile, die mit Aluminiumbromid in Berührung kommen, sorgfältig ausgeheizt wurden. Denn schon geringste Wasserspuren rufen Zersetzung des Aluminiumbromids hervor, was sich in einem gelblichen Schimmer bemerkbar macht.

3.2 Physikalische Eigenschaften der eingesetzten Substanzen (9,12,69,70)

In Tab. 1 sind einige ausgewählte physikalische Eigenschaften der eingesetzten Substanzen zusammengefaßt. Die Kohlenwasserstoffe wurden von der Fa. Merck, Darmstadt, bezogen. Das zur Darstellung des Aluminiumbromids benutzte 99.99 %ige Aluminium stammte von der Fa. Baker.

	MG	Fp/°C	Kp/°C	$\rho_{20°}$/gcm^{-3}	Löslichkeit[1]	pK_B
Toluol	92	-95	111	0.866	0.086	6.3
o-Xylol	106	-25	144	0.897		5.3
m-Xylol	106	-47.4	139	0.868	0.333	3.2
p-Xylol	106	13.5	138	0.861		5.7
Cyclohexan	84	6.4	80.8	0.778	0.079	
Aluminiumbromid	533.4	97.5	257	3.01	——	——

Tab. 1: Physikalische Konstanten der eingesetzten Substanzen

1) Löslichkeit des Aluminiumbromids in Molenbruch-einheiten in den entsprechenden Lösungsmitteln

3.3 Probenpräparation

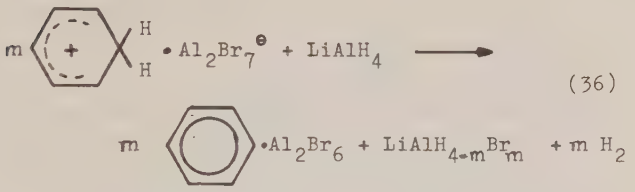
3.3.1 Präparation der reinen Aromatenproben

Die Proben zur Messung der Selbstassoziation der reinen Aromaten wurden folgendermaßen hergestellt. Die getrockneten Aromaten (siehe 3.1.1) wurden unter Stickstoffatmosphäre mit einer Mikrobürette mit ebenfalls getrocknetem Cyclohexan versetzt. Nach gründlichem Durchmischen wurde die Lösung in die NMR-Röhrchen gefüllt, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit einer Ölpumpe evakuiert. Nach Auftauen wurde dieser Vorgang fünfmal wiederholt und die Probe anschließend abgeschmolzen. Die Proben umfaßten den gesamten Konzentrationsbereich.

3.3.2 Präparation der Aluminiumbromid/Aromaten-proben

Das Hauptproblem stellte, wie auch bei früheren Arbeiten (4,7), der peinlichste Ausschluß von Wasserspuren dar (siehe auch 2.3). Hier wurde eine Präparationsmethode mit Lithiumaluminiumhydrid modifiziert, die von SCHUMANN (7) für Ramanmessungen entwickelt worden war und von CHANG (71) für die NMR-Probenpräparation weiterentwickelt wurde. Lithiumaluminiumhydrid ist in einfachen methylierten Aromaten unlöslich. Auch lassen sich keinerlei Wechselwirkungen oder anders geartete Störungen bei

den verwendeten Mengen (ca. 0.5 g) beobachten, was ein Vergleich einer Aromatenprobe ohne Lithiumaluminiumhydrid mit den mit Trockenmittel präparierten Systemen zeigte. Dieses Ergebnis stimmt mit SCHUMANNs Beobachtungen überein. Lithiumaluminiumhydrid wirkt nicht nur dehydratisierend, sondern auch reduzierend auf entstehende Proton-Additionskomplexe. Gleichung (36) gibt die irreversible Reduktion der Proton-Additionskomplexe wieder (72).



(36)

Die Probenpräparation erwies sich für die NMR-Messungen, verglichen mit Ramanmessungen, aus folgenden Gründen als bedeutend aufwendiger:

1) Es mußte dafür Sorge getragen werden, daß kein Lithiumaluminiumhydrid in die NMR-Meßröhrchen gelangen konnte, da dies zu Homogenitätsverlusten bei der NMR-Messung führen würde.

2) Die Apparatur sollte mehrfach verwendbar sein, um zeitaufwendige Glasarbeiten auf ein Minimum zu reduzieren.

3) Eine quantitative Bestimmung der Komponenten der Lösung sollte möglich sein, ohne die NMR-Röhrchen zerstören zu müssen, damit diese später für ergänzende und weitere Messungen (z.B. Relaxationszeiten) genutzt werden können.

4) In diesem Zusammenhang schien es interessant, die Viskositäten und Dichten der Lösungen bestimmen zu können, da diese zusammen mit Relaxationszeitmessungen zu weiteren Aussagen führen könnten.

Eine Apparatur, die diesen Anforderungen weitgehend genügt und eine Präparation der Proben bis zu einer Sättigung mit Aluminiumbromid zuläßt, ist in Abb. 7 wiedergegeben.
Die gesamte Glasapparatur besteht aus fünf Teilen. Teil 1 stellt den zentralen Teil der Anlage dar. Er ist mit seinem oberen Ende über die Verengung S1 mit dem Pumpstand verbunden. Die Fritte F (Sovirel Nr. 5) mit einer Porenweite von 4-6 µ verhindert, daß Partikelchen wie Lithiumaluminiumhydrid oder Glassplitter in die NMR-Meßröhrchen gelangen können. Von diesem Zentralteil gehen alle Verbindungen zu den übrigen Teilen aus. Oberhalb der Fritte F befinden sich Viskosimeter (Teil 2) und die NMR-Meßröhrchen. An J6 werden Teil 4 und Teil 1 miteinander verbunden. Nachdem eine ausgewogene Aluminiumbromidampulle in den Probenarm (Teil 4) eingeführt ist, wird dieser bei J4 verschlossen. Die Aluminiumbromidampulle enthält an ihrer Spitze eine kleine Kerbe, die splitterfreies Aufbrechen ermöglicht. In gleicher Weise wird Teil 5 mit einer Aromatenampulle angeschmolzen. Als letztes wird Teil 3, das eigentliche Reaktionsgefäß, welches Lithiumaluminiumhydrid enthält an J8 angesetzt.

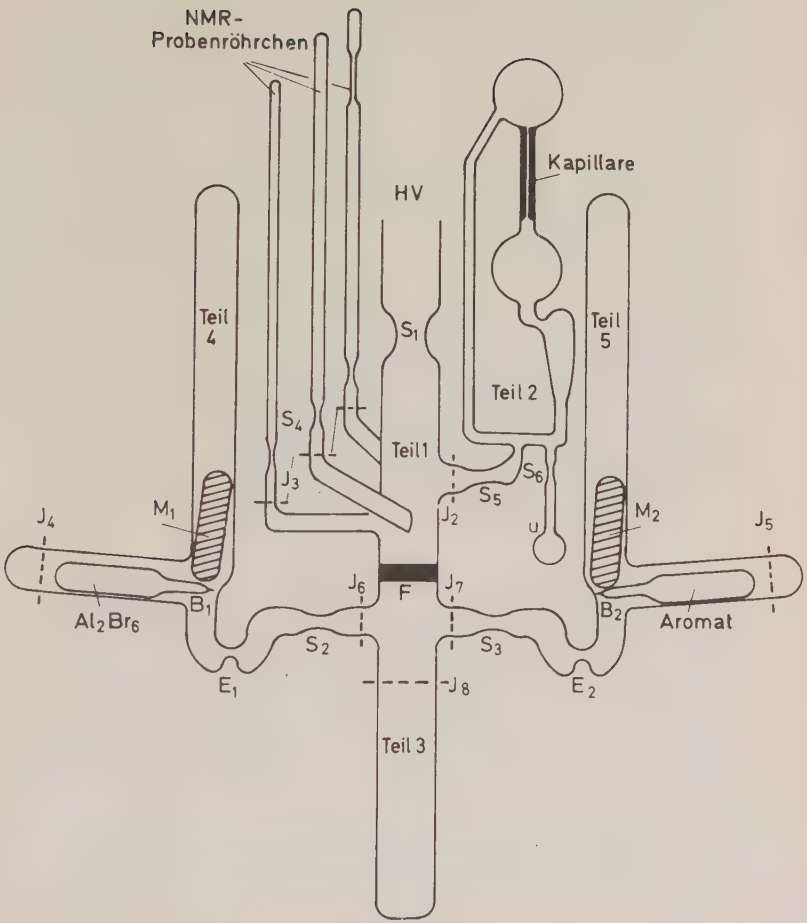


Abb. 7: Glasapparatur zur Präparation der NMR-Meß-proben

Gegenüber der von CHANG (71) benutzten Apparatur wurden folgende Änderungen vorgenommen. Ein über der Fritte F angebrachter Kühler erwies sich als überflüssig. Auf die sich im Reaktionsgefäß (Teil 3) befindliche Ampulle mit Lithiumaluminiumhydrid einschließlich des magnetischen Hammers konnte verzichtet werden. Es erwies sich als ausreichend, ins Reaktionsgefäß (Teil 3) vor dem Zusammenschmelzen ca. 0.5 g Lithiumaluminiumhydrid einzufüllen. Weiterhin wurde der Teil 2 durch ein Viskosimeter ersetzt. Es diente zugleich als Vorratsgefäß für nicht benötigte Lösung, die falls notwendig, zur maßanalytischen Bestimmung der Aluminiumbromidkonzentration herangezogen werden konnte. Nach Abschmelzen des Kölbchens u läßt sich durch Differenzwägung und anschließender Volumenbestimmung die Dichte der Lösung ermitteln. Auch wurde ein drittes 7.5 mm ø NMR-Probenröhrchen mit einer Verengung für Relaxationszeitmessungen vorgesehen.

Nachdem die Apparatur zusammengeblasen war, wurde sie evakuiert und - falls notwendig - mit einer Funkenspritze auf Dichtigkeit überprüft. Mit fächelnder Flamme wurden alle Glasteile sorgfältig ausgeheizt. Nach Erreichen des Endvakuums von ca. 10^{-6} mbar wurde die Apparatur bei S1 abgeschmolzen. Das Reaktionsgefäß (Teil 3) wurde von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mit Hilfe des magnetischen Hammers (M1) die Spitze der Aluminiumbromidampulle abgeschlagen. Das gebogene Ende des Probenarms und die Einkerbung E1 verhinderten, daß die Spitze ins Reaktionsgefäß gelangen konnte. Das Aluminiumbromid wurde mit dem Brenner ins Reaktions-

gefäß destilliert und der Probenarm bei S2 abgeschmolzen. In analoger Weise wurde mit dem zweiten Probenarm verfahren. Durch Auswägen der Ampullen und Splitter erhält man die Mengen der eingesetzten Substanzen.

Nach dem Entfernen des flüssigen Stickstoffs und Erwärmung auf Raumtemperatur war die Lösung im Reaktionsgefäß noch gefärbt, wobei die Intensität der Färbung von der Aluminiumbromidkonzentration abhing. Der Entfärbungsprozess verlief bei Raumtemperatur nur sehr langsam. Durch Eintauchen des Reaktionsgefäßes in ein Wasserbad von ca. 80-85° C gelang es nach spätestens vier Tagen auch die konzentriertesten Lösungen farblos zu erhalten. Weniger konzentrierte Lösungen nahmen weniger Zeit in Anspruch. Eine Überhitzung der Probe war zu vermeiden, da dies zu einem dunkelbraunen, teerartigen Produkt führte.

Durch Wenden des Reaktionsgefäßes um 180° ließ sich die farblose Lösung von ihren festen Bestandteilen abfiltrieren. Nach Abfüllen und Abschmelzen der NMR-Meßröhrchen wurde der Rest der Lösung im Viskosimeter ebenfalls an S5 abgeschmolzen. Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen sind über Jahre farblos aufzubewahren.

Nach Öffnen und Reinigen lassen sich alle Teile wiederverwenden und der Präparationsprozeß kann wiederholt werden.

3.4 Apparative Einzelheiten

3.4.1 Das Kernresonanzspektrometer

Die Messungen wurden an einem Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker-Physik AG, Karlsruhe, vom Typ SXP 4-100 durchgeführt. Dieses Gerät arbeitet nach der PFT-Technik und verfügt über ein internes ^{2}D-Locksystem zur Feld/Frequenzstabilisation. Als Locksubstanz wurde in der Regel Deuterochloroform benutzt. Für Tieftemperaturmessungen (unterhalb 233 K) wurde Deuteromethylenchlorid und für die ^{27}Al-Messungen Deuteriumoxid benutzt. Der Probenkopf ist temperierbar und besitzt eine geeichte Temperaturmeßeinheit. Die Meßgenauigkeit für die Temperatur betrug etwa ± 1 K.

Die Fouriertransformation wurde von einem Nicolet Computer, Modell B-NC 12, mit einer auf 16 K erweiterten Speichereinheit durchgeführt.

3.4.2 Wahl des Standards

Die in 2.2. diskutierten Gründe legten nahe, einen externen Standard zu benutzen. Da sich kein gemeinsamer Standard für die ^{1}H-, ^{13}C- und ^{27}Al-Messungen finden ließ, wurde für jede Kernart ein besonderer Standard benötigt. Dies hätte im Falle interner

Standardisierung zu einer gewaltigen Ausdehnung der Probenpräparation geführt. Für die Protonenmessungen wurde als Standard wie üblich Tetramethylsilan (TMS) verwendet, für die ^{13}C-Messungen Deuterochloroform bzw. Deuteromethylenchlorid, welche zugleich auch als Locksubstanz dienen konnten. Bei den ^{27}Al-Messungen bewährte sich eine Lösung von Aluminiumchlorid in Deuteriumoxid, die ein relativ scharfes Signal ergab. In Tab. 2 sind einige ausgewählte Meßparameter zusammengestellt.

Kern-art	Sweep-weite Hz	Anzahl der sweeps	Lock-substanz	Meß-genauigkeit ppm	Standard-substanz
^{1}H	700	1	$CDCl_3/CD_2Cl_2$	0.02	TMS
^{13}C	3000	10-50	$CDCl_3/CD_2Cl_2$	0.03	$CDCl_3$
^{27}Al	6000	200	D_2O	——	$AlCl_3/D_2O$

Tab. 2: Einige Meßparameter für die ^{1}H-, ^{13}C- und ^{27}Al-Messungen

3.4.3 Anordnung der Probenröhrchen

Die NMR-Spektroskopie ist sehr empfindlich gegenüber Homogenitätsveränderungen des angelegten Feldes, so daß die Geometrie der Probe entscheidenden Einfluß auf die Homogenität hat. Durch die Ineinanderschachtelung von zwei NMR-Probenröhrchen ergeben sich zwei Möglichkeiten für die Anordnung der Standard- bzw. Locksubstanz. Zum einen ist es möglich die Standard- und die Locksubstanz im äußeren und die eigentliche Probe im inneren Meßröhrchen unterzubringen. Die andere Anordnung erhält man durch Vertauschung der Lösungen. Die erste Möglichkeit erwies sich als die günstigere. Als optimale Kombination für die Durchmesser des inneren und des äußeren NMR-Meßröhrchen ergab sich für diese Anordnung ein Verhältnis von 7.5 mm zu 10 mm für die ^{13}C- und ^{27}Al-Messungen. Bei den Protonenmessungen stellte sich ein Verhältnis von 5 mm zu 10 mm als günstiger heraus (71).

Der Vorteil dieser Kombinationen lag in der einfachen Handhabung: Das abgeschmolzene Probenröhrchen wurde, gehalten von zwei Teflonringen, in das mit Standard- und/oder Locksubstanz gefüllte 10 mm NMR-Meßröhrchen eingesetzt. Zum anderen war es auf diese Weise möglich, eine einzige Probe bestimmter Zusammensetzung für die Messung aller Kerne zu benutzen.

3.4.4 Daten der untersuchten magnetischen Kerne

Neben der Existenz eines magnetischen Momentes sind aus experimentellen Gründen sowohl der Gehalt an kernresonanzaktivem Isotop als auch die Empfindlichkeit des betrachteten Isotops bei gleicher Kernanzahl von Bedeutung. In Tab. 3 sind einige wesentliche Eigenschaften der gemessenen Kerne zusammengestellt (73).

	Resonanzfrequenz bei 2.114 T in MHz	natürliche Häufigkeit in %	Gesamtdrehimpulsquantenzahl J	relative Empfindlichkeit relativ zu ^{1}H bei konstantem Feld
^{1}H	90.00	99.9	1/2	1.0000
^{13}C	22.63	1.1	1/2	0.0159
^{27}Al	23.45	100.0	5/2	0.207

Tab. 3: Daten der untesuchten magnetischen Kerne

Man erkennt, daß zur Messung insbesondere der ^{13}C-Kerne wegen der geringen Häufigkeit und auch der mangelnden Empfindlichkeit größere Substanzmengen nötig sind. Für Kerne mit einer Gesamtdrehimpulsquantenzahl größer eins tritt ein Quadrupolmoment auf. Dies läßt für die ^{27}Al-Resonanzsignale große Linienbreiten erwarten.

4 SPEKTREN UND ERGEBNISSE

4.1 Allgemeiner Überblick über die ^{1}H-, ^{13}C- und ^{27}Al-Spektren

Die Abb. 8 - 16 zeigen beispielhaft einige charakteristische ^{1}H-, ^{13}C- und ^{27}Al-Spektren der Systeme Aluminiumbromid/Aromat. Die NMR-Spektren dieser Systeme unterscheiden sich von denen der reinen Aromaten nur durch die chemische Verschiebung.

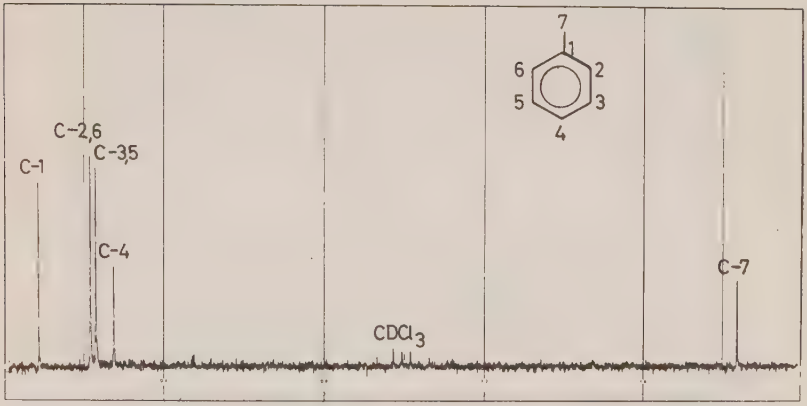


Abb. 8: ^{13}C-NMR-Spektrum des Toluols, $X_{Al_2Br_6} = 0.1$, 263 K

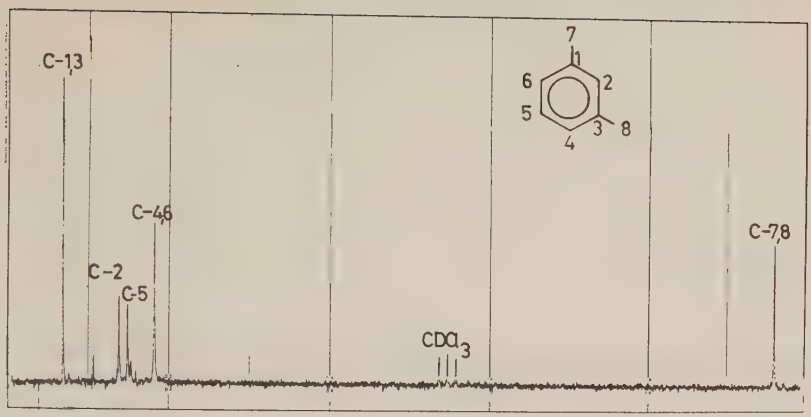


Abb. 9: ^{13}C-NMR-Spektrum des m-Xylols, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.27, 303 K

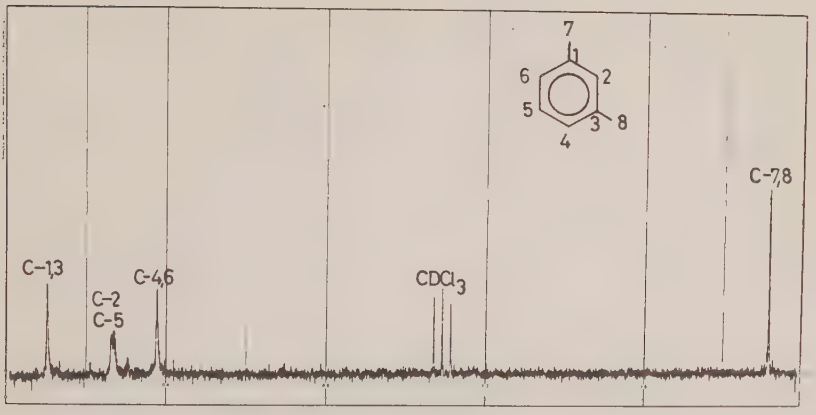


Abb.10: ^{13}C-NMR-Spektrum des m-Xylols, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.27, 233 K

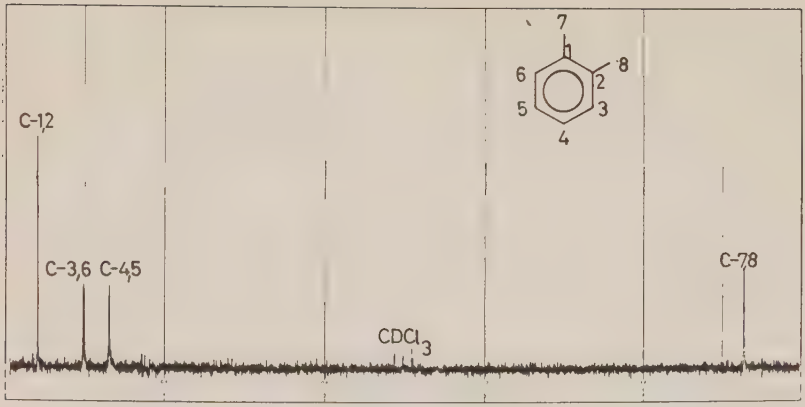


Abb.11: ^{13}C-NMR-Spektrum des o-Xylols, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.26, 263 K

Abb.12: ^{13}C-NMR-Spektrum des p-Xylols, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.34, 303 K

Abb.13: ^{1}H-NMR-Spektrum des p-Xylols, $X_{Al_2Br_6}$ =0.29, 293 K

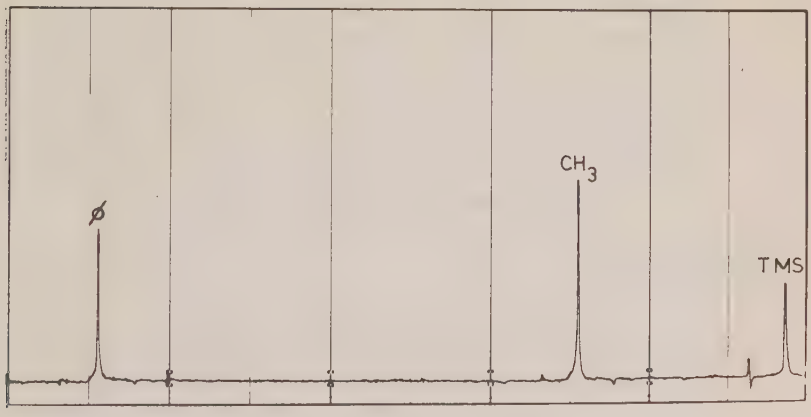


Abb.14: ^{1}H-NMR-Spektrum des o-Xylols, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.31, 293 K

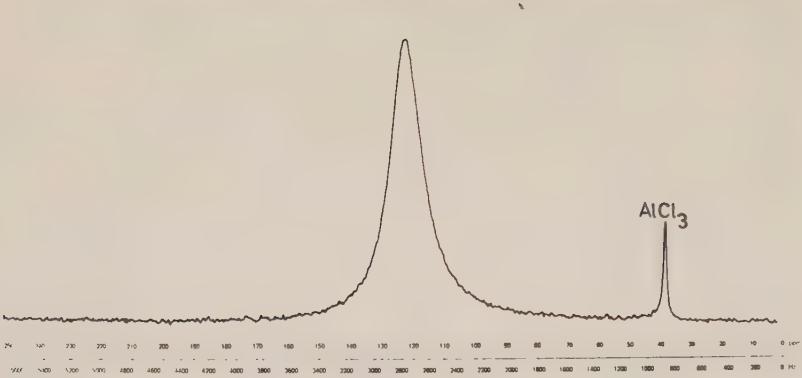


Abb.15: ^{27}Al-NMR-Spektrum des o-Xylols, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.06, 353 K

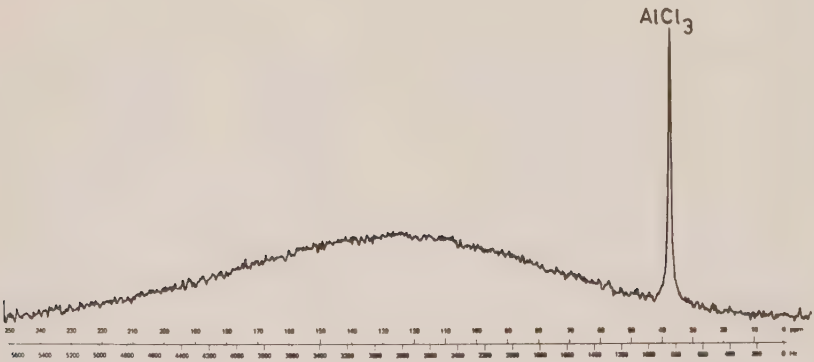


Abb.16: ^{27}Al-NMR-Spektrum des o-Xylols, $X_{Al_2Br_6}$ = 0.06, 293 K

Es fällt eine leichte Verbreiterung der Signale bei tiefen Temperaturen auf. Dieser Effekt macht sich besonders bei hohen Konzentrationen bemerkbar. In erster Linie ist dies auf die zunehmende Viskosität der Lösungen bei hohen Konzentrationen und tiefen Temperaturen zurückzuführen, die zu einer langsameren Molekülbewegung und damit zu kürzeren Relaxationszeiten führen. Am Beispiel der ^{13}C-Spektren des m-Xylols bei 303 K und 233 K ($X_{Al_2Br_6}$ = 0.27) sieht man deutlich, daß die Signale insbesondere der Kohlenstoffatome C-2 und C-5 sich verbreitern und schließlich zusammenfallen. Bei den ^{27}Al-Spektren ist diese Verbreiterung der Signale besonders stark ausgeprägt. Die Meßergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefaßt (siehe Abschnitt 7.1)
Die Suszeptibilitätskorrekturen wurden auf die übliche Weise (26) nach Gleichung (37) durchgeführt,

$$\delta_{kor} = \delta_{beob} + \frac{2}{3}\pi (\chi_R - \chi_L) \qquad (37)$$

wobei δ_{kor} und δ_{beob} die korrigierte bzw. beobachtete chemische Verschiebung sind. χ_R und χ_L bedeuten die Volumensuszeptibilitäten des Standards bzw. der Lösung. Letztere wird als additiv aus den Volumensuszeptibilitäten ihrer Komponenten χ_1, χ_2 zusammengesetzt angenommen (Gleichung 38),

$$\chi_L = v_1\chi_1 + v_2\chi_2 \qquad (38)$$

wobei v_1 und v_2 die Volumenbrüche sind.
Volumensuszeptibilitäten sind aus der Literatur (26) oder den molaren Suszeptibilitäten, die aus Pascalschen Inkrementen (74,75) abgeschätzt werden können, erhältlich.

4.2 Selbstassoziation der reinen Aromaten

Wie die schon in Abschnitt 2.6 beschriebenen Faktoren kann auch die Selbstassoziation der reinen Aromaten einen Einfluß auf die Größe der Gleichgewichtskonstanten haben. In der Literatur findet sich eine Reihe von Hinweisen auf eine Assoziation einfacher aromatischer Kohlenwasserstoffe (22,78,79,87). IZDEBSKA und KECKI (79) berichten, daß p-Xylol unverdünnt als Multimeres vorliegt. Aus IR-Messungen gelang es ihnen, eine Assoziationskonstante für das Multimere und auch Dimere anzugeben (K_2 = 0.028 $l \cdot mol^{-1}$, K_∞ = 0.079 $l \cdot mol^{-1}$). ^{1}H-NMR-Messungen von KRÜGER (22) zeigten bei Verdünnung der Aromaten mit Tetrachlorkohlenstoff chemische Verschiebungen von 0.1 bis 0.2 ppm zu tieferem Feld. Wegen der geringen Größe der Effekte war es für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Aromaten nicht möglich, eine Assoziationskonstante zu berechnen oder abzuschätzen. Jedoch gelang es, aus den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Protonen auf eine Quadrupolassoziation der unsymmetrischen Aromaten zu schließen. Auf Grund der höheren Empfindlichkeit der ^{13}C-NMR-Spektroskopie (verglichen mit der ^{1}H-NMR-Spektroskopie - siehe Abschnitt 4.5) sollte mit dieser Methode eine quantitative Erfassung des Assoziationseffektes möglich sein. ^{13}C-Messungen zeigten jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Die Meßwerte sind tabellarisch in Abschnitt 7.1 aufgeführt. Abb.17 und 18 zeigen für einige typische Beispiele die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von Konzen-

tration und Temperatur. Die senkrechten Linien charakterisieren die Ungenauigkeit der Meßwerte. Als Lösungsmittel wurde Cyclohexan benutzt, da wegen einiger in Abschnitt 2.6. zitierten Arbeiten Zweifel am inerten Verhalten des Tetrachlorkohlenstoff bestanden. Bei tiefen Temperaturen erhielt man viskose bis glasige Lösungen, die scharfe Signale ergeben. Untersucht wurde der gesamte Konzentrationsbereich von $X_{Ar} = 0.1$ bis $X_{Ar} = 1$.

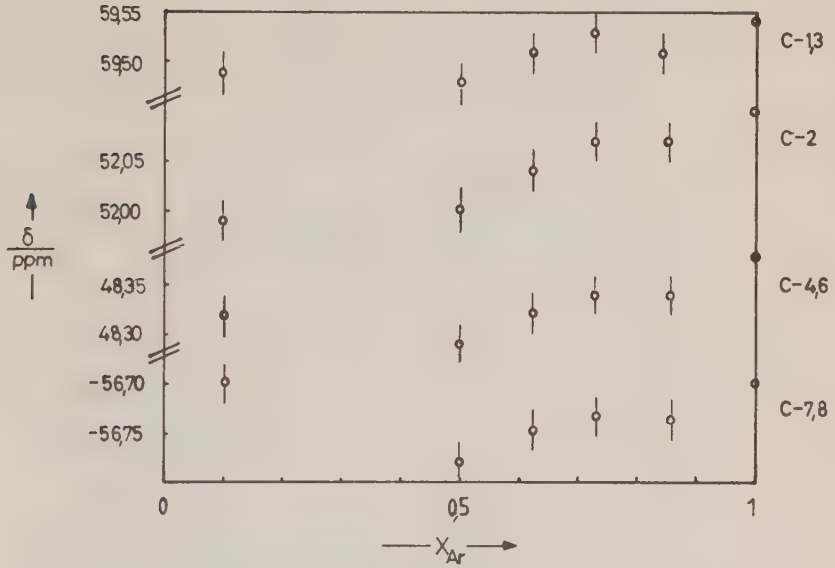


Abb.17: Konzentrationsabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale des m-Xylols in Cyclohexan bei T=303K

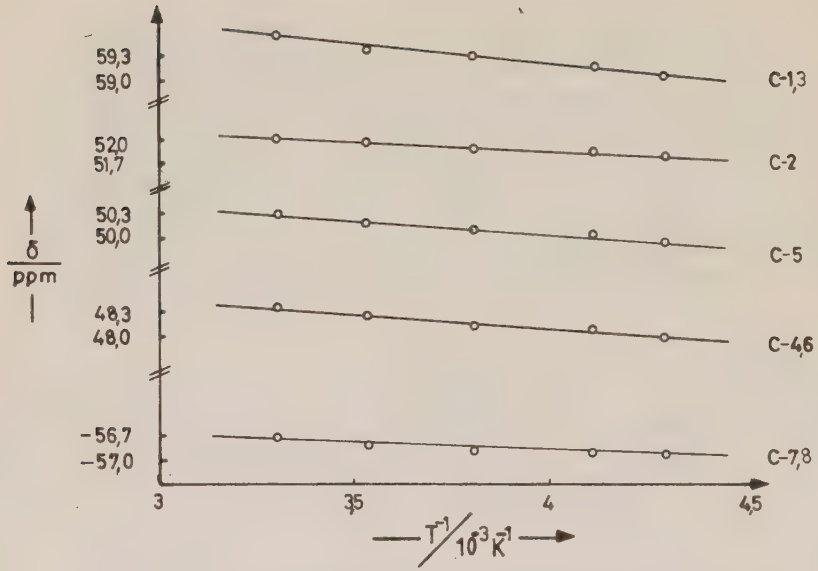


Abb.18: Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale des m-Xylols in Cyclohexan bei X_{Ar}=0.85

Trotz der geringen Größe der chemischen Verschiebung in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren der reinen wie auch der mit Cyclohexan verdünnten Aromaten lassen sich einige gemeinsame Tendenzen feststellen: Sowohl die ^{1}H- als auch die ^{13}C-Resonanzsignale der untersuchten Aromaten unterliegen keiner ausgeprägten Konzentrationsabhängigkeit. Deutlich tritt jedoch bei allen untersuchten Aromaten ein Temperatureffekt auf. Die aromatischen wie auch die methylischen Resonanzsignale werden mit fallender Temperatur zu höherem Feld verschoben. Der Effekt beträgt bis zu 0.3 ppm im gemessenen Temperaturintervall. Diese Beobachtung stimmt mit ^{1}H-Messungen von KRÜGER überein (22). Erklärt wird dieser Effekt dort mit einer Quadrupolassoziation, wobei sich zwei Aromatenmoleküle so nähern, daß es zu einem maximalen Aus-

gleich der Dipolladungen kommt. Mit fallender Temperatur wird dieses Gleichgewicht in Richtung des Assoziates verschoben, wobei die Protonen bzw. Kohlenstoffatome dem diamagnetischen Ringstromeffekt in größerem Maße ausgesetzt sind.

Innerhalb der untersuchten Aromaten kommt dem p-Xylol auf Grund seiner Symmetrie und dem deswegen fehlenden Dipolmoment eine Sonderstellung zu. Dementsprechend zeigen die ^{1}H-Resonanzsignale auch keinen Temperatureffekt, was ebenfalls mit Messungen von KRÜGER (22) übereinstimmt. Dagegen weisen ^{13}C-Resonanzsignale des p-Xylols einen geringen Temperatureffekt auf. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß mit wachsender Zahl der Methylgruppen die lokalen Dipolkräfte dieser Gruppen an Bedeutung gewinnen und sich nicht mehr zu Null kompensieren, da die Moleküle in Lösung nicht isoliert vorliegen, sondern sich gegenseitig beeinflussen. Unterschiede in der chemischen Umgebung sind in den ^{13}C-Spektren erheblich deutlicher zu erkennen als in den ^{1}H-Spektren (77), so daß dieser Effekt in den ^{1}H-Spektren nicht beobachtbar ist. Dagegen wird ein ähnlicher Effekt in den ^{1}H-Spektren des Mesitylens und Durols wegen der größeren Anzahl der Methylgruppen beobachtet (22).

Wegen der geringen Größe der konzentrationsabhängigen Verschiebungseffekte ließen sich die Assoziationskonstanten der Selbstassoziation nicht bestimmen. Um jedoch bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Aluminiumbromid/Aromatenkomplexe

eine Verfälschung durch die Selbstassoziation auszuschließen, wurden die chemischen Verschiebungen der Komplexe nicht auf die Werte der reinen, unverdünnten Aromaten, sondern auf die reinen, in der entsprechenden Konzentration in Cyclohexan vorliegenden Aromaten bei der entsprechenden Temperatur bezogen (80).

$$\Delta\delta = \delta_{x_{Komplex,T}} - \delta_{x_{Aromat,T}} \qquad (39)$$

Insbesondere kann die Selbstassoziation die Auswertung der ^{1}H-Spektren verfälschen, da dort wegen der geringeren Empfindlichkeit der ^{1}H-NMR-Spektroskopie die Assoziationsverschiebung mehr ins Gewicht fällt als bei der ^{13}C-NMR-Spektroskopie.

4.3 ^{1}H-Spektren der Systeme Aluminiumbromid/Aromat

Innerhalb der Meßgenauigkeit wirken sich bei den ^{1}H-Spektren die chemischen Verschiebungen mit zunehmender Aluminiumbromidkonzentration auf die methylischen und aromatischen Protonen in gleicher Stärke aus.

Mit zunehmender Aluminiumbromidkonzentration werden die Resonanzsignale fortschreitend zu tieferem Feld verschoben. Nur bei p-Xylol zeigt sich bei der Sättigungskonzentration ($X_{Al_2Br_6} = 0.32$) eine

geringe Hochfeldverschiebung bzw. Konstanz gegenüber der nächst kleineren Konzentration ($X_{Al_2Br_6} = 0.29$). Die Tieffeldverschiebung entspricht der Erwartung, da mit zunehmender Aluminiumbromidkonzentration das Gleichgewicht in Richtung des Komplexes verschoben werden sollte.

Mit fallender Temperatur werden die Resonanzsignale (δ) fortschreitend zu höherem Feld verschoben bzw. bleiben bei hohen Aluminiumbromidkonzentrationen innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Dieser Effekt scheint der zunehmenden Komplexierung zu widersprechen. Wenn man jedoch die Resonanzsignale der Aromaten nicht auf TMS, sondern auf die der Aromaten bei der entsprechenden Temperatur und einer dem Aluminiumbromid entsprechenden Konzentration an inertem Cyclohexan bezieht, um den Einfluß der Selbstassoziation auf die chemische Verschiebung zu berücksichtigen, sieht man, daß die nach Gleichung (39) definierten $\Delta\delta$-Werte zunehmend größer werden, d.h. die Signale zunehmend zu tieferem Feld verschoben werden. Mit fallender Temperatur liegt also eine stärkere Wechselwirkung vor. Bei hohen Aluminiumbromidkonzentrationen macht sich dieser Effekt entsprechend der vermehrten Wechselwirkung in höherem Maße bemerkbar (siehe auch Abschnitt 4.4). Ein ähnliches Verhalten zeigte auch das System Aluminiumbromid/Cyclohexen (76).

In Abb. 19 und 20 sind die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung an einigen typischen Beispielen dargestellt.

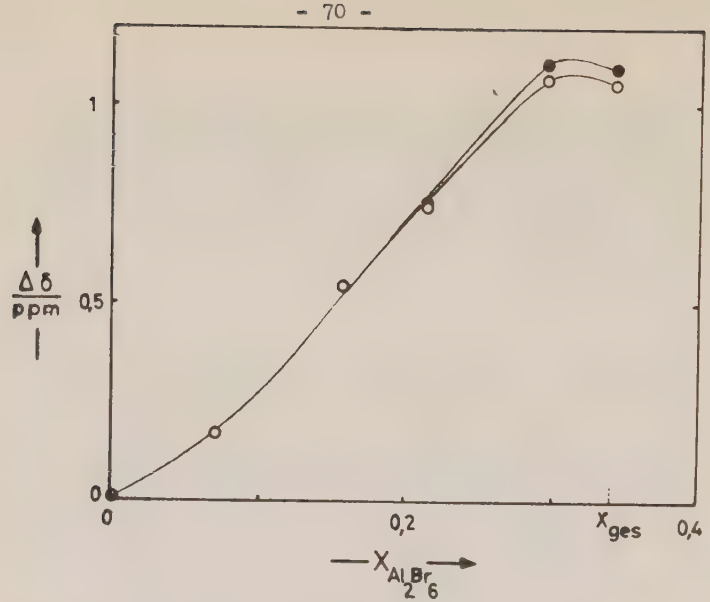


Abb.19: Konzentrationsabhängigkeit der aromatischen ^{1}H-Resonanzsignale des p-Xylols bei 293 K (●) und 323 K (○)

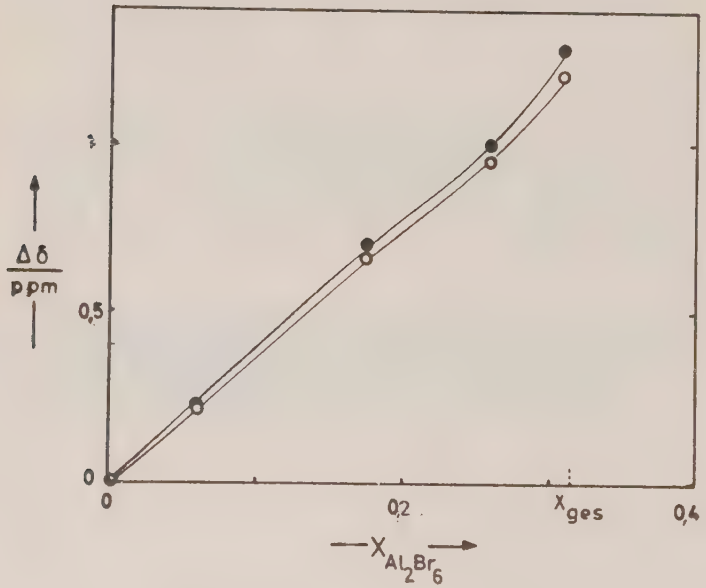


Abb.20: Konzentrationsabhängigkeit der Methyl-^{1}H-Resonanzsignale des o-Xylols bei 253 K (●) und 303 K (○)

Abb. 21 zeigt die Temperaturabhängigkeit der $\Delta\delta$-Werte des m-Xylols bei den verschiedenen Aluminiumbromidkonzentrationen.

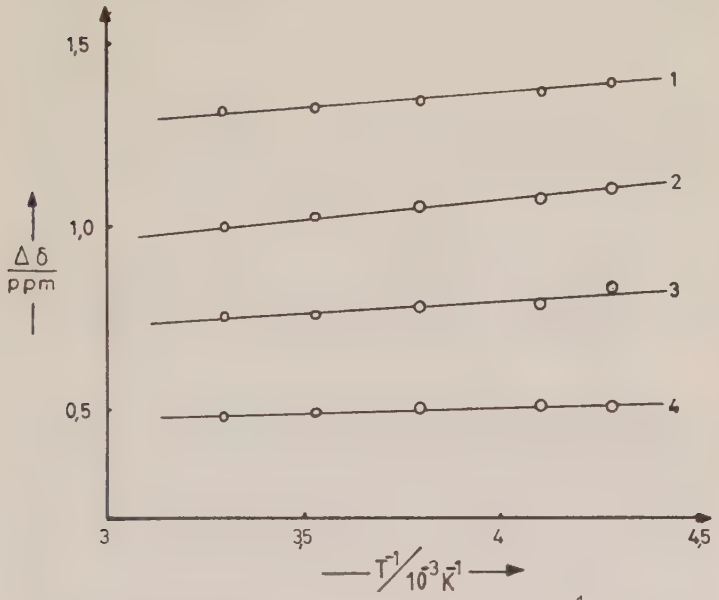


Abb.21: Temperaturabhängigkeit der Methyl-^{1}H-Resonanzsignale des m-Xylols bei den Konzentrationen $X_{Al_2Br_6}$=0.34 (1), $X_{Al_2Br_6}$=0.27 (2), $X_{Al_2Br_6}$=0.19 (3) und $X_{Al_2Br_6}$=0.14 (4)

Da die chemischen Verschiebungen bei der maximalen Aluminiumbromidkonzentration des m- und o-Xylols größer sind als die des p-Xylols, sind die Effekte bei den beiden ersten Verbindungen deutlicher.

Nimmt man als Maß für die Stärke der Wechselwirkung die chemische Verschiebung bei der maximalen Aluminiumbromidkonzentration, so erhält man in folgender Reihe eine ansteigende Wechselwirkung

$$p\text{-Xylol} < o\text{-Xylol} \simeq m\text{-Xylol}$$

Toluol ist bei diesem Vergleich nicht berücksichtigt, da die erreichte maximale Aluminiumbromidkonzentration erheblich geringer ist.

4.4 ^{13}C-Spektren der Systeme Aluminiumbromid/Aromat

Im Gegensatz zu den ^{1}H-Spektren machen sich die chemischen Verschiebungen an den verschiedenen Kohlenstoffatomen in den ^{13}C-Spektren unterschiedlich stark bemerkbar. Am stärksten werden bei allen Komplexen die quartären Kohlenstoffatome zu tieferem Feld verschoben.

Bei den nicht quartären Kohlenstoffatomen macht sich die Wechselwirkung am schwächsten bemerkbar an den Positionen, die paraständig zu Methylgruppen stehen. Das sind beim Toluol das paraständige Kohlenstoffatom, beim m-Xylol die Position C-4,6 (para-ortho-ständig) und beim o-Xylol die Position C-4,5 (para-meta-ständig). Darauf folgen die etwas mehr zu tieferem Feld verschobenen Methylkohlenstoffatome. Nur beim p-Xylol erfahren diese Atome die geringste chemische Verschiebung, da bei diesem Molekül keine zu den Methylgruppen paraständigen Kohlenstoffatome auftreten.

Während sich beim Toluol die Wechselwirkung in ortho-Stellung stärker als in meta-Stellung bemerkbar macht, läßt sich bei den Xylolen kein Unterschied zwischen ortho-ortho-, ortho-meta- und meta-meta-ständigen Kohlenstoffatomen feststellen. In diesen Positionen sind die chemischen Verschiebungen stets recht groß.

Mit zunehmender Aluminiumbromidkonzentration erhält man in der Regel ebenfalls eine Verschiebung zu tieferem Feld. Ausnahme von dieser Regel bilden beim m-Xylol die zu den Methylgruppen paraständigen Kohlenstoffatome C-4,6. Eine ähnliche Hochfeldverschiebung wurde auch von CHANG et al (71) am Kohlenstoffatom C-5 des Pseudocumols beobachtet.

Beim p-Xylol fällt wiederum eine geringe Hochfeldverschiebung bzw. Konstanz der chemischen Verschiebung beim Übergang zur Sättigungskonzentration ($X_{Al_2Br_6}$ = 0.34) auf.

Beim o-Xylol tritt zwischen den Konzentrationen $X_{Al_2Br_6}$ = 0.21 und der Sättigungskonzentration $X_{Al_2Br_6}$ = 0.34 ein Sprung in der chemischen Verschiebung auf. Besonders deutlich ist dieser Effekt an den Kohlenstoffatomen C-1,2 und C-3,6. In Abb. 22-24 wird dieses Verhalten noch einmal verdeutlicht.

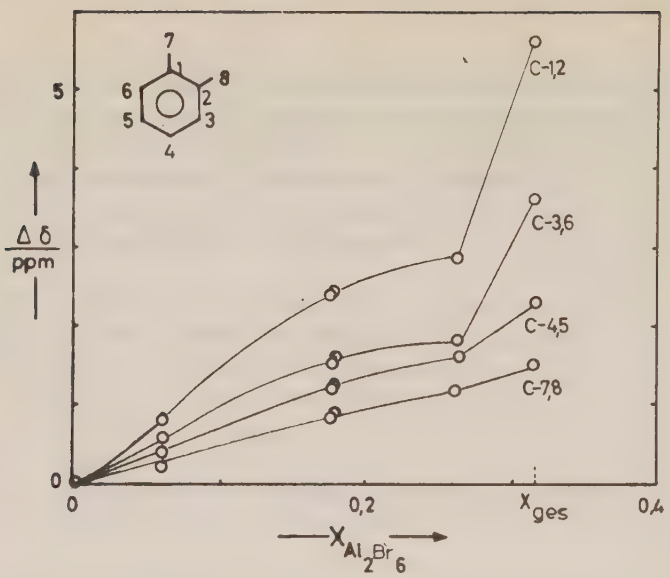


Abb.22: Konzentrationsabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale des o-Xylols bei 303 K.

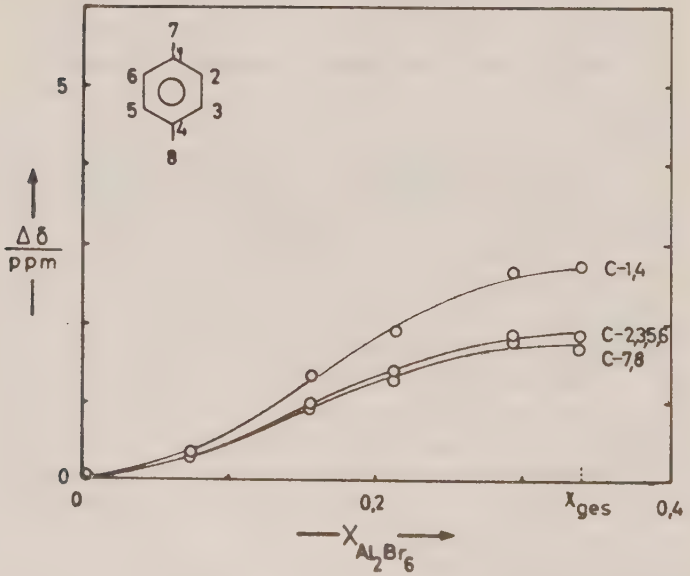


Abb.23: Konzentrationsabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale des p-Xylols bei 323 K.

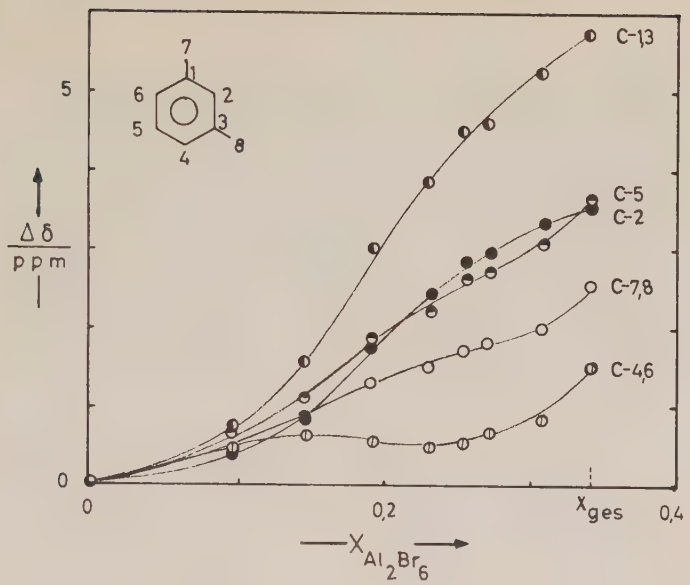


Abb.24: Konzentrationsabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale des m-Xylols bei 303 K.

Um sicherzustellen, daß der sprunghafte Anstieg der chemischen Verschiebung nicht auf einem Einwaagefehler beruhte, wurde der Bromidgehalt der entsprechenden Probe der Aluminiumbromid/o-Xylol-Lösung ($X_{Al_2Br_6} = 0.26$) potentiometrisch mit einer Silbernitratlösung bestimmt. Für die Titration ergab sich ein Einwaagemolenbruch von $X_{Al_2Br_6} = 0.258$. Daraus errechnete sich eine Aluminiumbromideinwaage von 8.157 g. Vergleicht man diesen Wert mit dem aus der direkten Einwaage bestimmten Wert von 8.301 g, so ergibt sich eine Differenz von 144 mg bzw. 1.7 %.

Die Temperaturabhängigkeit der Systeme Aluminiumbromid/Aromat ist bei den ^{13}C-Spektren weniger überschaubar als die Konzentrationsabhängigkeit. Sie

entspricht dem schon bei den ^{1}H-Spektren beobachteten Verlauf, nur daß wegen der größeren Empfindlichkeit der ^{13}C-NMR-Spektroskopie die Effekte deutlicher werden. Für alle untersuchten Systeme lassen sich jedoch Gemeinsamkeiten feststellen. Dies sei am Beispiel des m-Xylols gezeigt, da bei diesen Systemen die Änderungen der chemischen Verschiebung am größten sind und sich somit der Temperatureffekt dort am deutlichsten auswirkt. Abb. 25 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der δ-Werte bei verschiedenen Temperaturen.

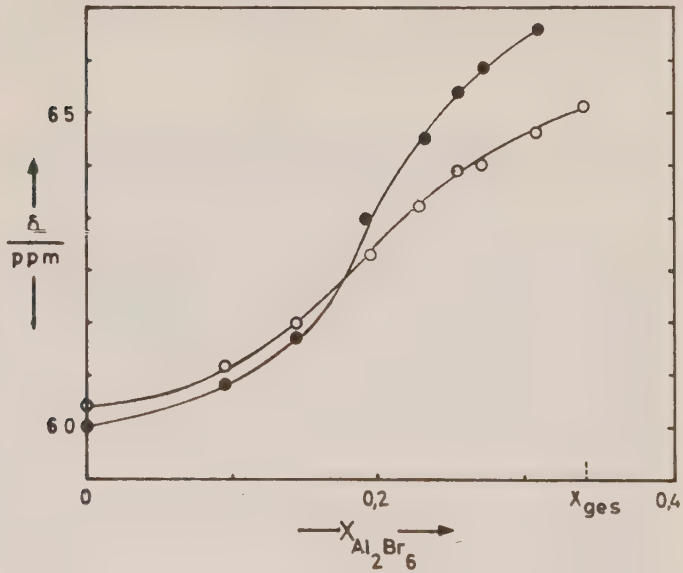


Abb.25: Konzentrationsabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale (C-1,3) des m-Xylols bei 233 K (●) und 303 K (o)

Bei kleineren Aluminiumbromidkonzentrationen werden die δ-Werte mit fallender Temperatur zu höherem Feld verschoben. Betrachtet man jedoch wieder die $\Delta\delta$-Werte (Abb.24), so sieht man, daß die $\Delta\delta$-Werte in der Regel zunehmen. Dies entspricht einer Zunahme der Wechselwirkung. Bei großen Aluminiumbromidkonzentrationen werden sowohl die δ- als auch die $\Delta\delta$-Werte zu tieferem Feld verschoben, wie es bei zunehmender Komplexierung erwartet wird. Man erhält also beim Übergang von kleinen zu großen Aluminiumbromidkonzentrationen eine Umkehr des Temperaturverhaltens. In Abb.25 ist dieses Verhalten deutlich zu erkennen. Weiterhin fällt, wie Abb.26 deutlich zeigt, das ungewöhnliche Temperaturverhalten der Position C-4,6 des m-Xylols auf. Die ^{13}C-Resonanzsignale dieser Position werden mit fallender Temperatur zu höherem Feld verschoben.

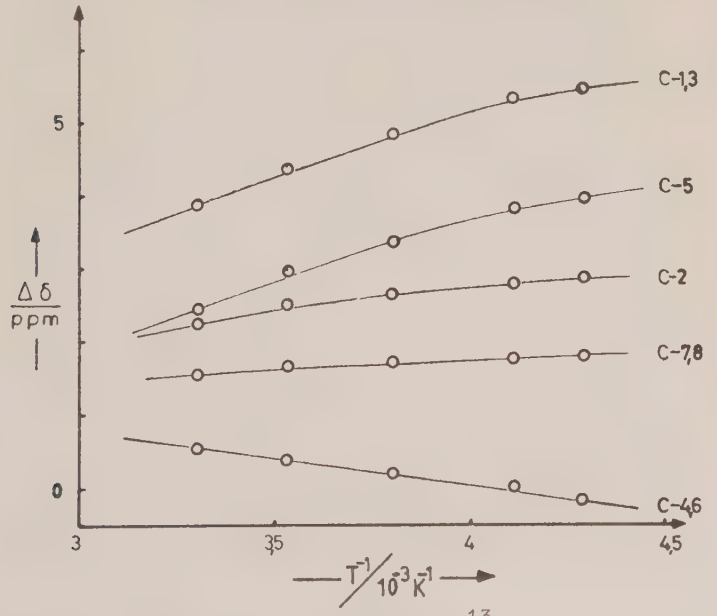


Abb.26: Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-Resonanzsignale des m-Xylols bei $X_{AlBr_6} = 0.23$

Auch bei den ^{13}C-Spektren erhält man wieder bei der maximalen Aluminiumbromidkonzentration eine Zunahme der chemischen Verschiebung in der Reihe

p-Xylol < o-Xylol ≅ m-Xylol

Toluol ist bei diesem Vergleich wieder nicht berücksichtigt (Abschnitt 4.3).

4.5 Vergleich der ^{1}H- und ^{13}C-Spektren

Im Vergleich zu den ^{1}H-Spektren umfassen die chemischen Verschiebungen der ^{13}C-Spektren einen viel größeren Bereich. Während die ^{1}H-Resonanzsignale in einem Intervall von 5 ppm erscheinen, umfassen die ^{13}C-Resonanzsignale einen Bereich von etwa 115-120 ppm. Berücksichtigt man bei diesem Vergleich noch die vierfache Resonanzfrequenz der Protonen gegenüber den ^{13}C-Kernen, so erhält man unter der Voraussetzung gleicher Linienbreiten im Frequenzmaßstab der ^{13}C-Signale etwa das fünf- bis sechsfache des Verschiebungsbereiches der Protonen. Die ^{13}C-Resonanzsignale sollten also Veränderungen in der chemischen Umgebung der Kerne mit ungefähr fünf- bis sechsfacher Empfindlichkeit zeigen (77). Vergleicht man die Werte der maximalen chemischen Verschiebung bei den höchsten Aluminiumbromidkonzentrationen (siehe 4.2 und 4.3) der ^{1}H- und der ^{13}C-Resonanzsignale miteinander, so sieht man, daß dies für o- (4.6) und m-Xylol (4.3) mit der Erwartung in etwa übereinstimmt, während beim Toluol und p-Xylol (2.7) dieser Wert unterschritten wird.

Korreliert man die Lage der Methyl- bzw. der aromatischen ^{1}H-Resonanzsignale mit den entsprechenden ^{13}C-Resonanzsignalen, so erhält man einen angenäherten linearen Zusammenhang. In Abb. 27 sind die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen des m-Xylols gegen die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C-7,8 bei den verschiedenen Aluminiumbromid-

konzentrationen aufgetragen.

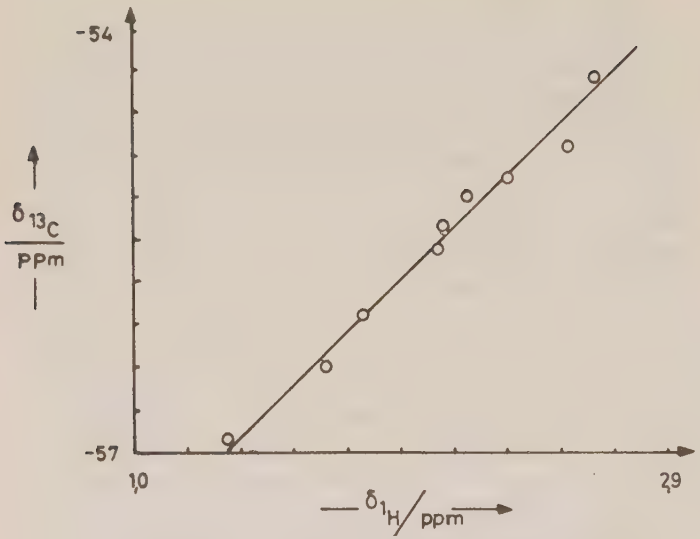


Abb.27: Korrelation der Methyl-^{1}H-Resonanzsignale des m-Xylols mit den entsprechenden ^{13}C-Resonanzsignalen bei verschiedenen Aluminiumbromidkonzentrationen

In Tab. 4 sind die Korrelationskoeffizienten dieser Auftragung aus den chemischen Verschiebungen der ^{1}H- und ^{13}C-Spektren zusammengefaßt. Die beste Korrelation ergibt sich für die Methylgruppen. Einzige Ausnahme bilden die Kohlenstoffatome C-4,6 des m-Xylols.

^{1}H / ^{13}C	m-Xylol CH_3	Ø	p-Xylol CH_3	Ø	o-Xylol CH_3	Ø
C-1,3		0.980	C-1,4	0.998	C-1,2	0.971
C-2		0.981	C-2,3, 5,6	0.995	C-3,6	0.961
C-5		0.976			C-4,5	0.998
C-4,6		0.712				
C-7,8	0.992		C-7,8	0.999	C-7,8	0.995

Tab.4: Korrelationskoeffizienten der chemischen Verschiebungen aus ^{1}H- und ^{13}C-Spektren bei verschiedenen Konzentrationen

Lineare Korrelationen zwischen der chemischen Verschiebung der ^{13}C- und ^{1}H-Atome sind unabhängig von der Stelle des Angriffs des Aluminiumbromids an den Aromaten zu erwarten, da sich bloße Änderungen in den Elektronendichten für die C- und H-Aome in verhältnisgleicher Weise auswirken sollten. Eine Korrelation der ^{1}H- und ^{13}C-Resonanzsignale bedeutet, daß dieselben Abschirmungsmechanismen für beide Kerne wirksam sind. Die Tatsache, daß sich für die Position C-4,6 des m-Xylols keine derartige Korrelation ergibt, deutet entsprechend auf Mechanismen, die sich unterschiedlich auswirken (möglicherweise Anisotropie, sterische Effekte, Ladungsübertragung) Weitere Folgerungen für die Art des Angriffs sind daraus nicht möglich.

4.6 ^{27}Al-Spektren der Systeme Aluminiumbromid/Aromat

Wie aus Abb. 15 und 16 und Tab. 5 bis 7 ersichtlich, zeigen die ^{27}Al-Resonanzsignale große Linienbreiten. Sie nehmen in der Reihenfolge p-Xylol < m-Xylol < Toluol < o-Xylol zu. Das Standardsignal ($AlCl_3/D_2O$) ist relativ scharf mit einer Linienbreite von 30 Hz. Entsprechend große Werte finden sich auch in der Literatur. Für das System Aluminiumbromid/Benzol fanden HARAGUCHI et al (81) einen Wert von 510 Hz bei T = 298 K.

Mit steigender Temperatur erhält man eine Abnahme der Linienbreite und zugleich eine Zunahme der Intensität. Aus diesem Grunde wurden alle Spektren bei Raumtemperatur und der maximal möglichen Temperatur (353 K) gemessen. Die obere Grenze ergab sich durch die Siedepunkte der Aromaten. Bei Temperaturerniedrigung bis in die Nähe der Festpunkte der reinen Aromaten werden die Resonanzsignale verbreitert und verschwinden schließlich im Rauschen.

Konzentration $X_{Al_2Br_6}$	Halbwertsbreite in Hz für T = 293 K	Halbwertsbreite in Hz für T = 353 K
0.095	760	280
0.145	1360	620
0.229	2300	900
0.254	2400	1060
0.307	3100	1180
0.340	3800	1280

Tab. 5: Halbwertsbreite der ^{27}Al-Resonanzsignale in Abhängigkeit von den Konzentrationen in den Aluminiumbromid/m-Xylol-Lösungen für T = 293 K und T = 353 K

Konzentration $X_{Al_2Br_6}$	Halbwertsbreite in Hz für T = 293 K	Halbwertsbreite in Hz für T = 353 K
0.06	1400	680
0.17	2200	900
0.26	2480	1000
0.31	——	1340

Tab. 6: Halbwertsbreite der ^{27}Al-Resonanzsignale in Abhängigkeit von den Konzentrationen in den Aluminiumbromid/o-Xylol-Lösungen für T = 293 K und T = 353 K

Konzentration $X_{Al_2Br_6}$	Halbwertsbreite in Hz für T = 293 K	Halbwertsbreite in Hz für T = 353 K
0.07	340	140
0.15	1400	640
0.21	1800	820
0.29	2300	980
0.34	2400	960

Tab. 7: Halbwertsbreite der ^{27}Al-Resonanzsignale in Abhängigkeit von den Konzentrationen in den Aluminiumbromid/p-Xylol-Lösungen für T = 293 K und T = 353 K

Mit zunehmender Aluminiumbromidkonzentration nimmt die Linienbreite zu und die Intensität der Signale ab, so daß bei den mit Aluminiumbromid gesättigten Lösungen bei Raumtemperatur nur wenig intensive und stark verbreiterte Banden (ca. 2-4 kHz) zu beobachten sind.

Getrennte Signale für freies und komplexiertes Aluminiumbromid treten nicht auf, was in Übereinstimmung mit dem schnellen Austausch zwischen Aluminiumbromid und den aromatischen Kohlenwasserstoffen steht.

Die ^{27}Al-Resonanzsignale werden in den Aluminiumbromid/Aromatensystemen 81-88 ppm zu tieferem Feld relativ zum Al^{3+}/D_2O-Stanard verschoben. HARAGUCHI (81) gibt für das System Aluminiumbromid/Benzol eine chemische Verschiebung von 75 ppm an. Mit zunehmender Aromatenkonzentration erhält man eine Verschiebung des ^{27}Al-Resonanzsignals zu höherem Feld, wie Abb. 28 beispielhaft zeigt.

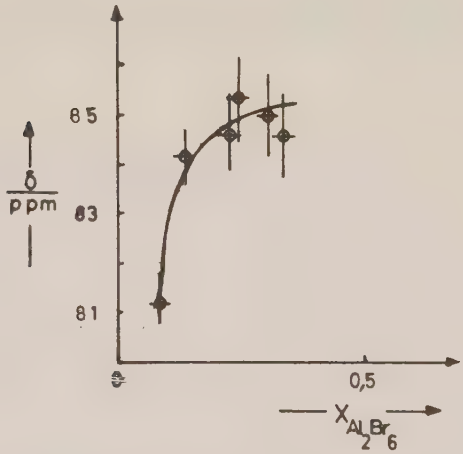


Abb.28: Konzentrationsabhängigkeit der ^{27}Al-Resonanzsignale des m-Xylols bei 353 K

Die senkrechten bzw. waagerechten Linien geben die Unsicherheiten in der Bestimmung der chemischen Verschiebung bzw. Konzentration an. Eine analoge Hochfeldverschiebung wurde für die ^{11}B-Resonanzsignale vom Bortribromid in Benzol beobachtet (82). Aus dieser Hochfeldverschiebung, die eine Anordnung des Bortribromids ober- oder unterhalb der Aromatenebene verlangt, ließ sich nach REEVES und SCHNEIDER (80) mit dem Ringstrommodell eine Abschätzung des Bor-Benzol-

Abstandes durchführen, wobei sich 4.7 Å ergaben. Für das System Chloroform/Benzol wurde ein Abstand des Chloroformprotons von der Ringebene von 3.1 Å ermittelt (81).

Die chemischen Verschiebungen der in diesen Arbeiten untersuchten Systeme zeigen eine monoton anwachsende Hochfeldverschiebung über den gesamten Konzentrationsbereich mit zunehmender Aromatenkonzentration. Zu erwarten wäre aber bei der Bildung eines 1:1 Komplexes ein s-förmiger Kurvenverlauf (101). Da keine Veränderung in der Steigung der Kurve auftritt, läßt sich die Wechselwirkung vornehmlich mit elektrostatischen bzw. Polarisationseffekten erklären, dagegen nicht mit Änderung der Elektronendichten oder mit Ladungsübertragungen (80,82).

In den Systemen Aluminiumbromid/Methylbenzol erreicht die chemische Verschiebung der ^{27}Al-Resonanzsignale im beobachteten Konzentrationsbereich nach zunehmendem Ansteigen in der Nähe der Sättigungskonzentrationen ein Plateau, wie Abb. 28 zeigt. Die Hochfeldverschiebung liegt für alle untersuchten Systeme bei etwa 4.2 ± 1.6 ppm. Daraus läßt sich nach (80) ein Aluminiumbromid-Aromaten-Abstand von 2.0 ± 0.9 Å abschätzen. Der obere Wert von ca. 2.9 Å entspricht einem Abstand, wie er für typische CT-Komplexe (2.7 - 3.3 Å) in der Literatur angegeben wird (107). Bei diesen Systemen scheint nicht nur der Ringstromeffekt sondern zusätzlich die Wechselwirkung des Aluminiumbromids mit den Aromaten zur Hochfeldverschiebung beizutragen. Dieser zusätzliche Anteil wird möglicherweise durch die Donatorqualitäten der Aromaten in Verbindung mit den größeren Akzeptoreigenschaften des Aluminiumbromids im Vergleich zu

Bortribromid oder Chloroform bedingt, so daß die Elektronendichte am Aluminium mit zunehmender Aromatenkonzentration erhöht wird. Auf Grund dieses EDA-Mechanismus sollte bei UV-spektroskopischen Untersuchungen dann eine für diesen Mechanismus charakteristische charge-transfer-(CT)Bande beobachtet werden. Mit einer speziellen Technik gelang es STAATS (100) in protonenfreien Lösungen von Aluminiumbromid und o-, m-, p-Xylol Banden im Bereich von 245-285 nm zu identifizieren, die mit großer Sicherheit als CT-Banden gedeutet werden können.

4.7 Raman-Spektren

Um zusätzliche Informationen über das Verhalten der hier untersuchten Systeme zu erhalten, wurden insbesondere von den hochkonzentrierten Aluminiumbromid-Aromatenlösungen Raman-Spektren aufgenommen, da in früheren Arbeiten (7,92) nur Untersuchungen an verdünnten Systemen ($X_{Al_2Br_6}$ ca. 0.15) durchgeführt wurden. Besonders betrachtet wurde der Wellenzahlenbereich von 100-400 cm^{-1}, da dort die Schwingungen des Aluminiumbromids auftreten.

Die Messungen wurden mit einem 'Jarrel Ash' Raman-Spektrometer, Modell 25-400, mit 1m Gitter-Doppelmonochromator, dessen Antriebsgenauigkeit $\pm 1 cm^{-1}$ beträgt ausgeführt. Als Empfänger und Verstärker diente ein Photon-counting-System (Photomultiplier RCA C 31034, gekühlt). Die Registrierung der Spektren

erfolgte auf einem X-Y-Schreiber. Als Lichtquelle diente ein Argon-Ionen-Laser, Modell 165-08, der Firma Spectra-Physics.

Die Spektren wurden unter folgenden Aufnahmebedingungen aufgenommen:

Spektrale Bandbreite:	ca. 5 cm^{-1}
Spaltbreite:	160 µ
Erregerlichtwellenlänge:	488 nm
Laser Leistung:	0.6 - 1.2 W
Registriergeschwindigkeit:	0.5 cm^{-1}/s
Zeitkonstante:	1 s
Temperatur:	298 K

Die Abb. 29,30 zeigen beispielhaft die Ramanspektren einer Aluminiumbromid/Toluol-Lösung ($X_{Al_2Br_6}$ = 0.1) und einer Aluminiumbromid/p-Xylol-Lösung ($X_{Al_2Br_6}$ = 0.34)

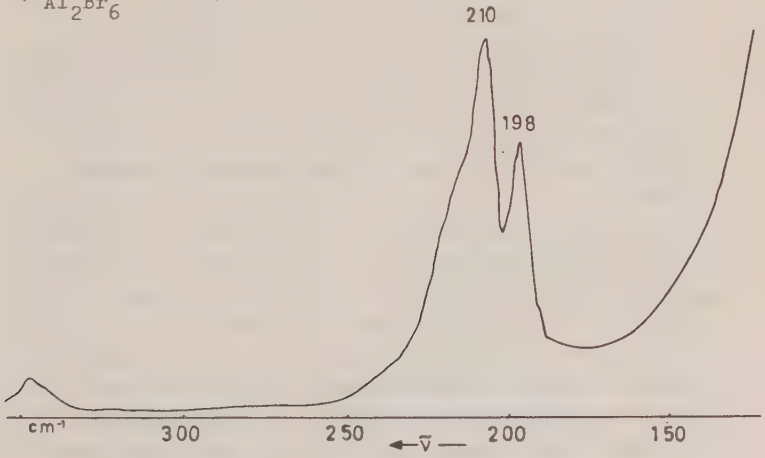


Abb.29: Ramanspektrum des Systems Aluminiumbromid/ Toluol bei $X_{Al_2Br_6}$ = 0.1, 293 K

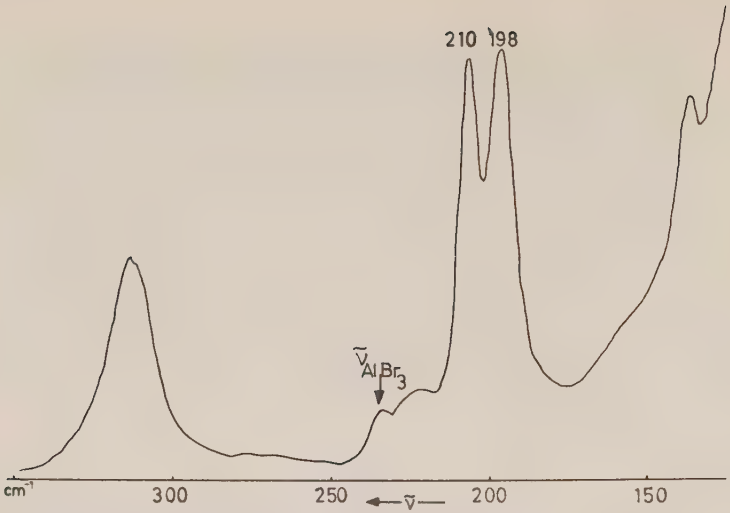


Abb.30: Ramanspektrum des Systems Aluminiumbromid/p-Xylol bei $X_{Al_2Br_6}$ = 0.34, 293 K

Deutlich sind die Banden bei 210 cm^{-1} und 198cm^{-1} zu erkennen, die der symmetrischen Brückenschwingung des $Br_2Al\begin{smallmatrix}Br\\ \diagup\ \diagdown\\ Br\end{smallmatrix}AlBr_2$ bzw. der Al-Br-Al-Schwingung des Br_2Al-Br-$AlBr_3$ zuzuordnen sind (7,95). Die Schulter bei 232 cm^{-1} in Abb.30 wird monomerem Aluminiumbromid ($AlBr_3$) zugeschrieben (siehe Abschnitt 5.3).

Durch die Messung einer mit Aluminiumbromid gesättigten Toluol-Lösung gelang es erstmalig, eine Wechselwirkung in diesen Systemen auch ramanspektroskopisch nachzuweisen. Verdünntere Lösungen zeigten keine Bande im Bereich 197-200 cm^{-1}, die als Indikator für eine Wechselwirkung dient. Im System Aluminiumbromid/p-Xylol wurde diese Bande bisher ebenfalls

nur als schwache Schulter beobachtet. Im übrigen stimmen die Spektren mit den von SCHUMANN (91) bei geringeren Aluminiumbromidkonzentrationen erhaltenen Ergebnissen überein.

4.8 Bemerkungen zu den Gleichgewichtskonstanten der Aluminiumbromid/Methylbenzolkomplexe aus ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Messungen

Für die mittels der in Abschnitt 2.9 beschriebenen Methode ermittelten Komplexstöchiometrien ergibt sich im Falle des m- und p-Xylols stets ein 1:1-Komplex ($Ar \cdot Al_2Br_6$). Für das o-Xylol läßt sich die $\Delta\delta/X$-Kurve besser mit einem 2:1-Assoziationsmodell beschreiben. Dies würde einem Komplex der Stöchiometrie $2Ar \cdot Al_2Br_6$ entsprechen.

Die aus der Lage der aromatischen Resonanzsignale berechneten formalen Gleichgewichtskonstanten weisen sehr starke Streuungen auf (o.8 - 37 in Einheiten des Molenbruchs). Für die aus den Resonanzsignallagen der Methylgruppen ermittelten Konstanten ergeben sich geringere Streuungen. Diese liegen in einem Bereich von 0.7 bis 7 in Einheiten des Molenbruches und weisen damit die gleiche Größenordnung wie die aus Ramanmessungen bestimmten Konstanten auf.

Die Streuungen dürften zum einen darin begründet sein, daß wegen der mangelnden Löslichkeit des Aluminiumbromids nur ein begrenzter Konzentrationsbereich (bis ca. $X_{Al_2Br_6} \approx 0.3$) experimentell zu-

gänglich ist. Dies führt dazu, daß sich die $\Delta\delta/X$-Kurven mit verschiedenen K_x- und $\Delta\delta_K$-Werten bei annähernd gleicher Standardabweichung an die Meßpunkte anpassen lassen. Wegen dieser begrenzten Löslichkeit verbunden mit dem schnellen Austausch der Komplexpartner ist auch eine sinnvolle Extrapolation auf die chemische Verschiebung des reinen Komplexes ($\Delta\delta_K$) nicht möglich, so daß stets beide Unbekannte gleichzeitig ermittelt werden müssen. Zum anderen sollte die nach Ramanmessungen bei höheren Konzentrationen mögliche Komplexspezies mit monomerem Aluminiumbromid ($AlBr_3$) - siehe Abschnitt 5.3 - ebenfalls Einfluß auf die chemischen Verschiebungen und somit auf die berechneten Konstanten haben. Möglicherweise lassen sich Konstanten als Maß für die Stärke der Wechselwirkung für die hier untersuchten Systeme eher mit einem Gittermodell beschreiben. Gittermodelle haben gegenüber den Assoziationsmodellen den Vorteil, daß keine bestimmten Assoziatstöchiometrien angenommen werden müssen (99).

In Abb. 31 und 32 sind für einige Fälle die nach Abschnitt 2.9 berechneten und gemessenen $\Delta\delta/X$-Kurven dargestellt. Auf der Abszisse ist der Molenbruch des Aluminiumbromids ($X_{Al_2Br_6}$) und auf der Ordinate die chemische Verschiebung ($\Delta\delta$) aufgetragen. Die durchgezogenen Linien entsprechen den aus den berechneten Werten konstruierten $\Delta\delta/X_{Al_2Br_6}$-Kurven und die Punkte (o) den Meßwerten.

Betrachtet man die Größe der Abweichungen der Meßpunkte von der berechneten Kurve, so stellt man fest, daß diese ohne die Berücksichtigung der Genauigkeit der Messung der chemischen Verschiebung in der Regel

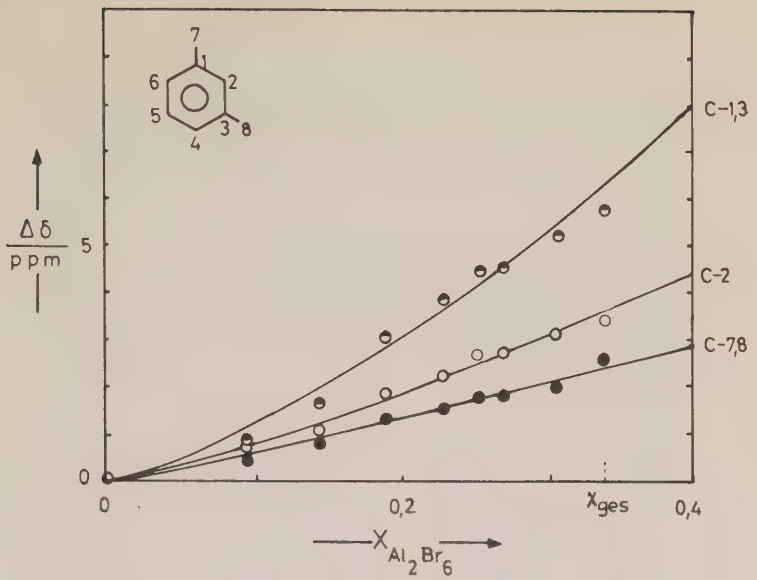


Abb.31 Konzentrationsabhängigkeit der berechneten und gemessenen ^{13}C-Resonanzsignale des p-Xylols bei 303 K.

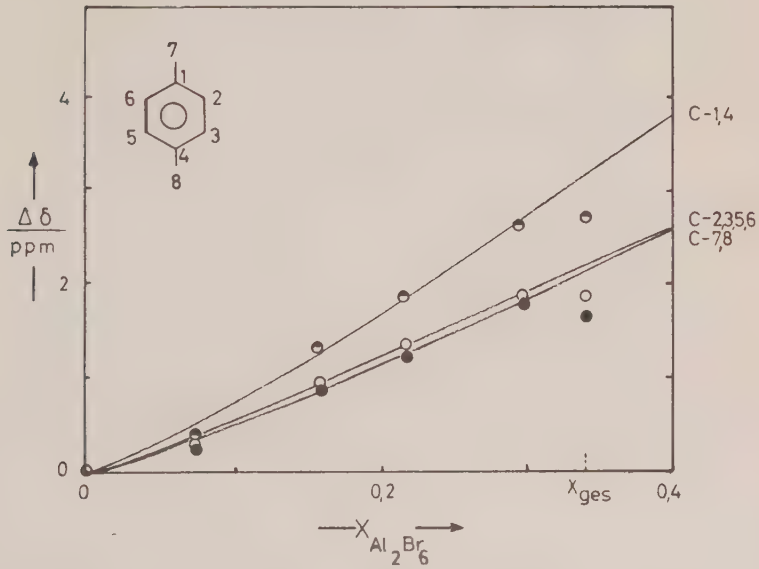


Abb.32: Konzentrationsabhängigkeit der berechneten und gemessenen ^{13}C-Resonanzsignale des p-Xylols bei 323 K.

ungefähr 0.02 in Einheiten des Molenbruchs betragen. Dies liegt größenordnungsmäßig in der Genauigkeit der Einwaage, so daß die Anpassung an die Meßwerte als gut anzusehen ist. Auffallend ist jedoch die stets gleiche Art der Abweichungen. Bei kleineren Aluminiumbromidkonzentrationen liegen die Meßwerte unterhalb, bei größeren Konzentrationen oberhalb und ab etwa $X_{Al_2Br_6} = 0.3$ wieder unterhalb der berechneten Kurven. Dies deutet auf einen systematischen Fehler.

5 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

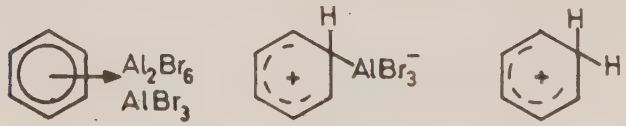
5.1 Einfluß der Selbstassoziation

Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben ist die mögliche gegenseitige Beeinflussung der aromatischen Kohlenwasserstoffe nur sehr gering. ^{1}H-Messungen von KRÜGER (22) weisen auf eine schwache Assoziation hin, die durch temperaturabhängige ^{13}C-Messungen bestätigt werden. Mit fallender Temperatur werden die ^{13}C-Resonanzsignale der reinen Methylbenzole etwas zu höherem Feld verschoben, was im Sinne einer zunehmenden Assoziation zu verstehen ist (siehe Abschnitt 4.2). Da jedoch die geringe Größe dieser Effekte sowohl bei ^{1}H- wie auch bei ^{13}C-Messungen keine quantitative Auswertung zuläßt, aber auch eine Vernachlässigung der Selbstassoziation nicht vertretbar schien, wurden - siehe Abschnitt 4.2 - durch Bezug auf die Resonanzsignale der reinen Methylbenzole bei entsprechender Temperatur und Konzentration in Cyclohexan anstelle von Aluminiumbromid die Selbstassoziation weitgehend kompensiert. Insbesondere sollte die Selbstassoziation für die Auswertung der ^{13}C-Messungen keine Rolle spielen, da die chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von der Aluminiumbromidkonzentration mehrere ppm betragen. Die chemischen Verschiebungen der Selbstassoziation betragen dagegen nur 0.1 - 0.2 ppm. Außerdem ist für die ^{13}C-Resonanzsignale der aromatische Ringstromeffekt zwar nachgewiesen jedoch von weit geringerer Bedeutung als für die ^{1}H-Resonanzsignale (84,85). Während die ^{1}H-Resonanzsignale mit gleicher

Empfindlichkeit sowohl auf Änderungen des Mediums (Lösungsmittels) als auch der molekularen Struktur reagieren, zeigen die ^{13}C-Resonanzsignale diese Sensibilität in der Regel nur gegenüber dem zweiten Effekt (86).

5.2 Bindungsverhältnisse in den Aluminiumbromid/Methylbenzolkomplexen

Wie in Abschnitt 2.3 diskutiert besteht bei der Wechselwirkung von Aluminiumbromid mit Methylbenzolen die Möglichkeit, daß es sowohl zur Ausbildung von π- als auch von σ-Komplexen kommen kann (Abb.33a bzw. 33b)



a b c

Abb.33: Darstellung von typischen π-(a), σ-(b) und Proton-Additionskomplexen von Aromaten

Gegen das Auftreten der nach Abb. 1 möglichen ionischen Formen des Aluminiumbromids sprechen Leitfähigkeitsmessungen von ORTH am System Aluminiumbromid/Mesitylen (90).

Beim σ-Komplex wird im Gegensatz zum π-Komplex eine echte Bindung zwischen Aromat und Lewissäure gebildet. Ein Vergleich mit den hier nicht auftretenden Proton-Additionskomplexen (Abb.33c) zeigt, daß diese und die σ-Komplexe die gleiche π-Elektronenverteilung besitzen. Demzufolge sollten auch ihre Elektronen- und NMR-Spektren ähnlich sein. Im Falle des σ-Komplexes bewirkt eine Anlagerung des Aluminiumbromids eine Aufhebung des sp^2-hybridisierten Zustandes eines aromatischen Kohlenstoffatoms, das hierbei in einen sp^3-hybridisierten, tetragonalen Zustand übergeht. Erfolgt der Angriff des Aluminiumbromids an einem quartären Kohlenstoffatom, d.h. an einer Stelle im aromatischen Ringsystem, die durch eine Methylgruppe substituiert ist, so sollte der aromatische Charakter dieses quartären Kohlenstoffatoms aufgehoben sein. Dies sollte besonders gut an der chemischen Verschiebung der Methylgruppe zu beobachten sein, denn das Resonanzsignal einer Methylgruppe, die an einen Phenylrest gebunden ist, ist gegenüber einer aliphatischen Methylgruppe deutlich zu kleinerem Feld, d.h. zu größeren ppm-Werten verschoben. Im Falle von mehrfach methylierten Aromaten sollte man dementsprechend eine Aufspaltung der Methylresonanzsignale erhalten.

Erfolgt der Angriff an einem nicht quartären Kohlenstoffatom des Ringsystems, so sollte aus den oben genannten Gründen ein neues Signal für das aliphatische Proton auftreten. Auch sollte das Quadrupolmoment des Aluminiums zu einer Verbreiterung der Resonanzsignale führen. Tatsächlich wurde ein derartiges Verhalten für die Proton-Additionskom-

plexe des 9.10-Dimethyl-1.2-benzanthrazens beobachtet (97). Analoge Überlegungen gelten für die ^{13}C-NMR-Spektren der σ-Komplexe.

Aus dem Fehlen der oben beschriebenen Veränderungen des NMR-Spektrums bei Ausbildung eines σ-Komplexes kann noch nicht unbedingt auf die Abwesenheit dieser Komplexe geschlossen werden, da in der Literatur zumindest für die den σ-Komplexen sehr ähnlichen Proton-Additionskomplexe der methylierten Aromaten ein intra- bzw. intermolekularer schneller Austausch diskutiert wird (98), der bei den analogen σ-Komplexen auch möglich sein sollte. Wegen dieses möglichen Austausches können die aufgespaltenen bzw. verschobenen Resonanzsignale des σ-Komplexes nicht gemessen werden, da nur ein gemitteltes Signal beobachtet wird. Im Falle der Proton-Additionskomplexe gelang es jedoch durch Temperaturerniedrigung (m-Xylol: 228 K) den Austausch so zu verlangsamen, daß getrennte Signale für den komplexierten und den freien Aromaten zu beobachten waren (98).

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen war jedoch bei Temperaturerniedrigung bis zum Festpunkt der Lösungen (m-Xylol: ca. 193 K) keine Aufspaltung der Signale zu beobachten. Eine beobachtete Verbreiterung der Signale kann auf die zunehmende Viskosität zurückgeführt werden. Weiterhin gelang es nicht, eine derartige σ-Komplexbildung IR-spektroskopisch für die ein- und zweifach methylierten Benzole nachzuweisen (88). Erst Mesitylen, das durch die dritte Methylgruppe über eine höhere Basizität verfügt, liefert mit Aluminiumbromid einen σ-Komplex (88).

Diese Ergebnisse lassen die Existenz von σ-Komplexen für die hier untersuchten Aromaten sehr unwahrscheinlich erscheinen, so daß die Wechselwirkung zwischen Aluminiumbromid und Toluol bzw. Xylol als π-Komplex zu beschreiben ist (Abb.33a).

Ein weiteres Argument für diese Beschreibung liefern die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome. Im Falle eines σ-Komplexes sollte der Angriff der Lewissäure an der basischsten Stelle des Aromaten erfolgen (88). Auf Grund der Elektronendichteverteilung sind die o- und p-Position zu einer Methylgruppe für den Angriff eines Protons oder einer Lewissäure besonders begünstigt. Insbesondere vergrößert sich dieser aktivierende Einfluß, wenn sich mehrere Methylgruppen o- bzw. p-ständig zu einer derartig aktivierten Stelle befinden, während eine m-ständige Methylgruppe von bedeutend geringerem Einfluß ist. Derartig aktivierte Stellen sind beim Toluol die Position C-2 und C-4 (o- bzw. p-aktiviert) und beim m-Xylol die Position C-2 und C-4,6 (o,o- bzw. o,p-aktiviert). Beim p- und o-Xylol sollten alle Positionen von ungefähr gleicher Aktivität sein, da sie alle o,m- bzw. p,m-aktiviert sind. Diese Abstufung spiegelt sich anschaulich in den pK_B-Werten wieder. Wie aus Tab.1 (Seite 47) ersichtlich nehmen die pK_B-Werte vom Toluol zum Xylol ab, wobei der pK_B-Wert des m-Xylols (3.2) deutlich geringer ist als der der Isomeren ($pK_{B\ o\text{-Xylol}}$: 5.3, $pK_{B\ p\text{-Xylol}}$:5.7). Vergleicht man die chemische Verschiebung der Signale des Toluols mit denen der Xylole, so stellt man keine deutliche Zunahme der Wechselwirkung fest, wenn man als Maß für die Stärke der Wechselwirkung die Größe der chemischen Verschiebung bei gleicher Konzentration nimmt.

Bei einem Vergleich der ^{13}C-Resonanzsignale fällt ferner auf, daß stets am quartären Kohlenstoffatom die chemische Verschiebung am größten und an den Kohlenstoffatomen, die p-, p,m- oder p,o-ständig zu den Methylgruppen stehen, die chemischen Verschiebungen am geringsten sind (Abb. 22-25). Es werden also nicht die Resonanzsignale der Kohlenstoffatome mit der größten Reaktivität am stärksten verschoben. Die Basizität der Aromaten und somit ihre Fähigkeit als Donator zu fungieren scheint für die Stärke der Wechselwirkung nicht von alleiniger Bedeutung zu sein. Innerhalb einer isomeren Reihe scheint daher ein anderes Kriterium für die Stärke der Wechselwirkung mit entscheidend zu sein. SCHUMANN (92) diskutiert in diesem Zusammenhang das Substitutionsmuster der Aromaten. Er findet, daß Substitution in 1,2-, 1,2,3- und 1,2,3,4-Stellung die Komplexbildung und -stabilität fördert. Dies steht insoweit mit den ^{13}C-NMR-Messungen in Einklang, als beim p-Xylol, bei dem der Abstand der Methylgruppen am größten ist, die chemische Verschiebung am geringsten ist. Beim o- und m-Xylol ist die chemische Verschiebung größer und von vergleichbarer Größe. Um jedoch die Bedeutung des Substitutionsmusters für die Komplexstabilität abschließend beurteilen zu können, müssen zusätzlich höher methylierte Benzole untersucht werden.

Ramanmessungen von SCHUMANN sowie zusätzliche Ramanmessungen mit höher konzentrierten Lösungen zeigen, daß das Schwingungsspektrum des Aromaten größtenteils erhalten bleibt. Dies deutet ebenfalls auf eine schwache Art der Wechselwirkung in

Form von π-Komplexen hin. Erfahrungsgemäß ist bei reiner π-Komplexbildung das Schwingungsspektrum additiv aus dem der Einzelkomponenten zusammengesetzt (91).

5.3 Struktur des Aluminiumbromids in den Systemen Aluminiumbromid/Methylbenzol

Für den Fall der Bildung eines π-Komplexes zwischen Aluminiumbromid und den Methylbenzolen lassen sich mehrere Fälle diskutieren. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben ist für das Aluminiumbromid eine monomere ($AlBr_3$) oder eine dimere Struktur ($Br_2Al\langle^{Br}_{Br}\rangle AlBr_2$, $Br_3Al\text{-}Br\text{-}AlBr_2$) möglich.

Die Auswertung der Messungen sowie die Berechnung der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von der Aluminiumbromidkonzentration nach der in Abschnitt 2.9 beschriebenen Methode lieferte sinnvolle Werte für das Gleichgewicht

$$n\ Ar + Al_2Br_6 \rightleftharpoons Ar_n \cdot Al_2Br_6 \qquad (40)$$

beim m- und p-Xylol nur für den Fall n=1 und beim o-Xylol nur für den Fall n=2 (siehe Abschnitt 4.8)

Phasenstudien von BROWN und WALLACE (9) sowie SANG UP CHOI et al (11) weisen darauf hin, daß bei stärker basischen Methylbenzolen, wie z.B. auch m-Xylol, neben dem Gleichgewicht (Gl. 40) auch das

Gleichgewicht (Gl. 41) eine Rolle spielt

$$Al_2Br_6 \cdot Ar + Ar \rightleftharpoons 2\left[Ar \cdot AlBr_3\right] \qquad (41)$$

Mit abnehmender Temperatur und zunehmender Konzentration an Aluminiumbromid gewinnt das Gleichgewicht (Gl. 41) wachsende Bedeutung und der Komplex des dimeren Aluminiumbromids geht zunehmend in einen Komplex mit monomerem Aluminiumbromid über (11,12).

Die aus der Verschiebung der Resonanzsignale der Methylkohlenstoffatome berechneten formalen Gleichgewichtskonstanten sollten im Idealfall mit den aus den Ringkohlenstoffatomen berechneten übereinstimmen. Tatsächlich ist das nicht der Fall. Es treten in den aus den verschiedenen aromatischen ^{13}C-Resonanzsignalen eines Aromaten berechneten Konstanten sehr große Differenzen auf. Dies deutet auf mehrere Gleichgewichte mit mehreren Komplexspezies. Insbesondere im Falle eines Angriffs des Aluminiumbromids ober- oder unterhalb der aromatischen Ringebene - siehe Abschnitt 5.4 - ist es denkbar, daß die unterschiedlichen Kohlenstoffpositionen in den verschiedenen Komplexspezies unterschiedlich beeinflußt werden. Dies sollte sich am Ort des Angriffs - also an den Atomen des Ringsystems - stärker bemerkbar machen als an den Methylgruppen, die keiner direkten Beeinflussung ausgesetzt sind. Dieser Fall jedoch - daß mehrere Komplexspezies wirksam sind - konnte bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden. Je größer der Einfluß des zweiten Gleichgewichts (Gl.41) wird, desto weniger können die Berechnungen die tatsächlichen Verhältnisse wiedergeben.

Eine Berechnung auf der Grundlage zweier oder mehrerer Gleichgewichte erfordert einen bedeutend höheren Rechenaufwand und zusätzliche Informationen, da mit jedem Gleichgewicht weitere Unbekannte - die jeweilige Gleichgewichtskonstante und die chemische Verschiebung des Komplexes - in dem mathematischen Formalismus berücksichtigt werden müssen. Dies scheint derzeit aber wenig sinnvoll zu sein, da über die Größe dieser zusätzlichen Unbekannten keine Informationen aus den NMR-Spektren entnommen werden können.

Das abweichende Verhalten der Kohlenstoffatome C-4,6 des m-Xylols - siehe Abschnitt 4.4 - wird durch die Möglichkeit mehrerer Gleichgewichte nicht ausreichend erklärt. ^{13}C-Messungen an den Systemen o-Chloranil/Mesitylen (102) und Trinitrobenzol/Anthrazen (103) ergaben mit zunehmender Akzeptorkonzentration sowohl Hochfeld- als auch Tieffeldverschiebungen für die ^{13}C-Resonanzsignale der Donatorkohlenstoffatome. Die Hochfeldverschiebung wird mit der Anisotropie bzw. dem Ringstromeffekt des Akzeptors begründet. Für die Tieffeldverschiebung wird primär ein möglicher Ladungstransfer von den betroffenen Donator-Kohlenstoffatomen auf den Akzeptor verantwortlich gemacht. Im Gegensatz zu diesen Messungen tritt beim Kohlenstoffatom C-4,6 des m-Xylols keine stetig anwachsende Verschiebung auf, sondern nach einem schwachen Anstieg durchläuft die Meßkurve ein Minimum, um dann wieder anzusteigen (Abb.24). Auch bei Annahme einer zweiten Komplexspezies wird der Verlauf der $\Delta\delta$/X-Kurve in Abb.24 nicht plausibel. Jedoch scheint auch für dieses Kohlenstoffatom - es gehört zu den aktivierten

Stellen im Aromatenmolekül (siehe Abschnitt 5.2) - Ladungsübertragung vom Xylol aufs Aluminiumbromid eine gewisse Rolle zu spielen. Zu diesem Bild paßt auch das von den anderen Kohlenstoffatomen abweichende Temperaturverhalten (Abb. 26).

Im Falle mehrerer Komplexspezies mit unterschiedlichen Aluminiumbromidstrukturen sollten mehrere diskrete ^{27}Al-Resonanzsignale auftreten. Auf Grund des schnellen Austausches sowie der großen Linienbreiten sind jedoch diskrete Resonanzsignale in den ^{27}Al-Spektren nicht zu beobachten.

Weiterhin sollten Ramanmessungen Aufschluß darüber geben können, ob mehrere Aluminiumbromidspezies - insbesondere monomeres Aluminiumbromid ($AlBr_3$) - beteiligt sind. Im System Aluminiumbromid/Äther - einem System, in dem die Existenz von monomerem Aluminiumbromid als weitgehend gesichert anzunehmen ist - wurde im Falle des Methyläthers (93) eine Bande bei 232 cm^{-1} und im Falle des Äthyläthers (94) eine Bande bei 234 cm^{-1} gefunden, die der Al-Br-Schwingung im monomeren Aluminiumbromid zugeordnet werden. Im Gasspektrum des Aluminiumbromids ($AlBr_3$) aufgenommen bei 1053 K findet sich eine Bande bei 228 cm^{-1} (95). Diese Bande erfährt bei unterschiedlicher chemischer Umgebung nur eine geringe Beeinflussung. Auf Grund der Schulterstruktur der Banden im entsprechenden Bereich bei den hier untersuchten Systemen läßt sich auf die Anwesenheit von monomerem Aluminiumbromid bei hohen Aluminiumbromidkonzentrationen schließen. Beim p-Xylol findet sich bei 232 cm^{-1} eine gut ausgeprägte Schulter, die bei diesem System besonders

gut sichtbar ist, da im betrachteten Bereich keine Aromatenschwingungen auftreten. Diese Bande bei 232 cm^{-1} läßt sich nicht mit den in den Spektren des reinen, dimeren Aluminiumbromids ($Br_2Al<^{Br}_{Br}>AlBr_2$), des einfach verbrückten Aluminiumbromids ($Br_2Al\text{-}Br\text{-}AlBr_3$) sowie des reinen Aromaten beobachteten Banden in Einklang bringen. Dies trifft sowohl für die getrennt aufgenommenen Spektren der Einzelspezies (7,92), wie auch für die an diesen Molekülen vorgenommenen Normalkoordinatenanalysen (96) zu, deren Rechnungen ebenfalls keine Bande bei 232 cm^{-1} ergeben. Allerdings sind die anderen Raman-aktiven Schwingungen des monomeren Aluminiumbromids nicht zu beobachten. Ursache ist die breite Rayleigh-Streuung, so daß diese Schwingungen auf der steil abfallenden Flanke nicht identifiziert werden können. Die Schwingung des freien bzw. mit Äther stabilisierten, monomeren Aluminiumbromids, die im Bereich 360-450 cm^{-1} liegt, ist sehr schwach, so daß bei den hier vorliegenden geringen Konzentrationen an monomerem Aluminiumbromid diese Schwingung als zusätzliche Bestätigung nicht zu beobachten war.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im kritischen Bereich keine Schwingungen des Aromaten wie auch der möglichen dimeren Aluminiumbromidspezies auftreten, so daß die Schulter bei 232 cm^{-1} als starker Hinweis für die Existenz von monomerem Aluminiumbromid bei höheren Konzentrationen anzusehen ist. SCHUMANN beobachtete diese Bande nicht, da er Messungen nur bei Konzentrationen bis $X_{Al_2Br_6}$ = 0.15 durchführte.

Außerdem zeigen die gemessenen chemischen Verschiebungen in Abb. 31 und 32, die die Abhängigkeit sowohl der gemessenen wie auch berechneten chemischen Verschiebungen vom Molenbruch darstellen, stets eine gleichartige Abweichung von den berechneten Kurven. Dies deutet auf einen systematischen Fehler hin, d.h. der gemessene Kurvenverlauf läßt sich durch ein einzelnes Gleichgewicht nicht optimal beschreiben.

5.4 Struktur der Aluminiumbromid/Methylbenzol-Komplexe

Für den Angriff des Aluminiumbromids sind vornehmlich zwei Stellen im Aromatenmolekül denkbar: die Methylgruppe oder das aromatische π-Elektronensystem. Ferner ist ein Angriff an einem bestimmten Ringatom prinzipiell nicht auszuschließen.

Gegen einen Angriff an den Methylgruppen spricht, daß die ^{13}C-chemischen Verschiebungen der Methylkohlenstoffatome nur gering sind. Bei einem direkten Angriff an dieser Stelle sollte sich die Beeinflussung der Elektronendichte in der Größe der chemischen Verschiebung am Methylkohlenstoff am deutlichsten bemerkbar machen.

Für einen Angriff ober- oder unterhalb der Aromatenebene sprechen vor allen Dingen die ^{27}Al-Messungen. Die beobachtete Hochfeldverschiebung ist ein deutlicher Hinweis dafür.

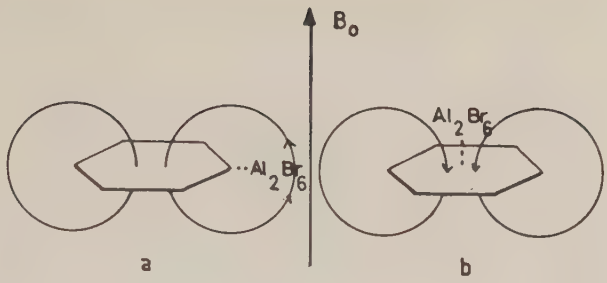


Abb.34: Möglichkeiten eines Aluminiumbromid-Angriffes an Aromaten

Befände sich das Aluminiumbromid in der Ringebene (Abb.34a), so sollten die ^{27}Al-Resonanzsignale mit abnehmender Aromatenkonzentration zu höherem Feld verschoben werden, da an dieser Stelle das durch den aromatischen Ringstrom induzierte Zusatzfeld parallel zum angelegten Feld B_o gerichtet ist. Nur wenn das Aluminiumbromid ober- oder unterhalb der Aromatenebene angeordnet ist, befindet es sich im diamagnetischen Bereich des Ringstromes, wodurch eine Verschiebung der ^{27}Al-Resonanzsignale zu höherem Feld mit zunehmender Aromatenkonzentration verständlich wird.

Auch sprechen die großen chemischen Verschiebungen insbesondere der quartären Ringkohlenstoffatome für einen derartigen Angriff. Orientierende Relaxationszeitmessungen (71) am System Aluminiumbromid/m-Xylol weisen ebenfalls auf eine Orientierung des Aluminiumbromids ober- bzw. unterhalb der Aromatenebene hin.

6 ZUSAMMENFASSENDE ERLÄUTERUNG DER ERGEBNISSE

Faßt man die in Abschnitt 5.1-5.4 diskutierten Ergebnisse zusammen, so läßt sich sagen, daß die Wechselwirkung zwischen Aluminiumbromid und ein- bzw. zweifach methylierten Aromaten am besten durch eine π-Komplexbildung beschrieben wird. Der Angriff des Aluminiumbromids erfolgt mit großer Wahrscheinlichkeit ober- oder unterhalb der aromatischen Ringebene unter starker Beanspruchung der quartären Ringkohlenstoffatome, wobei es deutliche Hinweise auf eine Dissoziation in monomeres Aluminiumbromid bei hohen Aluminiumbromidkonzentrationen gibt. Neben freiem dimeren Aluminiumbromid liegt jedoch ein großer Teil dimer in einer offenen, einfach verbrückten Struktur (Abb. 35) vor, wie es von SCHUMANN auf Grund von Ramandaten vorgeschlagen wurde (92).

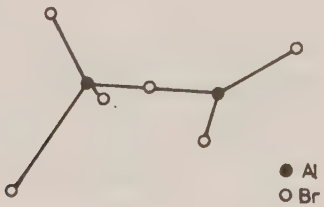


Abb.35: Struktur des einfach verbrückten Aluminiumbromids (92)

Diese Struktur sowie die des monomeren Aluminiumbromids lassen mehrere Möglichkeiten der Komplexbildung zu. Sie kann bei der dimeren Struktur

sowohl über den $AlBr_3$-Rest ($b\pi$-$a\sigma$-Komplex) als auch über den $AlBr_2$-Rest ($b\pi$-v-Komplex) erfolgen (91). Bei der monomeren Struktur sind ebenfalls beide Komplextypen möglich. Eine Entscheidung, ob die Wechselwirkung über einen $b\pi$-$a\sigma$- oder $b\pi$-v-Komplex erfolgt, ist auf Grund der NMR- wie auch der Ramandaten nicht möglich, da der schnelle Austausch eine NMR-spektroskopische Beobachtung der einzelnen Aluminiumbromidspezies nicht zuläßt. Auch aus der unterschiedlichen Beanspruchung der einzelnen Ringkohlenstoffatome, die sich in den unterschiedlich großen chemischen Verschiebungen der ^{13}C-Resonanzsignale äußert, läßt sich keine Aussage über die Art der Wechselwirkung machen.

Eine Komplexbildung des dimeren Aluminiumbromids über den $AlBr_2$-Rest bzw. am Aluminium des monomeren Aluminiumbromids ist jedoch als wahrscheinlicher anzunehmen, da dieser ein koordinativ ungesättigtes Aluminiumatom enthält (91). Weiterhin sind in einer Arbeit von LEDAAL (89) über die Geometrie zahlreicher Kollisionskomplexe zwischen Aromaten und polaren Substanzen die polaren Moleküle so über der Ringebene angeordnet, daß das positive Ende des Dipols der Ringebene des Aromaten möglichst nahe und das negative Ende möglichst weit entfernt vom π-Elektronensystem des Aromaten ist. Grund für diese Anordnung ist die Anziehung zwischen dem elektrophilen, positiven Ende des gelösten Dipolmoleküls und dem nukleophilen π-Elektronensystem des aromatischen Ringes.

Genauere Informationen über die in dieser Arbeit untersuchten Systeme sind erst dann möglich, wenn

mehrere Gleichgewichte berücksichtigt werden. Voraussetzung dafür ist jedoch eine größere Anzahl von Meßproben, deren Präparation jedoch sehr zeitaufwendig ist, sowie die Kombination mit anderen spektroskopischen Methoden und thermodynamischen Messungen. Weiterhin sollten auch systematische Relaxationszeitmessungen über die Komplexgeometrie Aufschluß geben können.

7 ANHANG

7.1 Meßwertetabellen (Tabellen 8)

X_{Ar}	C-Atom	T=303 K δ/ppm	T=283 K δ/ppm	T=263 K δ/ppm	T=243 K δ/ppm	T=233 K δ/ppm
1.0	C-1,3	59.55	59.45	59.36	58.29	59.24
	C-2	52.11	52.05	51.98	51.95	51.93
	C-5	50.34	50.27	50.20	50.15	50.11
	C-4,6	48.39	48.32	48.25	48.21	48.17
	C-7,8	-56.70	-56.74	-56.78	-56.81	-56.83
0.85	C-1,3	59.51	59.38	59.30	59.18	59.09
	C-2	52.07	51.99	51.92	51.87	51.79
	C-5	50.31	50.22	50.14	50.07	49.97
	C-4,6	48.35	48.27	48.20	48.12	48.04
	C-7,8	-56.73	-56.80	-56.85	-56.88	-56.94
0.73	C-1,3	59.53	59.40	59.20	59.17	59.10
	C-2	52.07	52.00	51.94	51.86	51.79
	C-5	50.31	50.23	50.14	50.05	49.99
	C-4,6	48.35	48.27	48.20	48.10	48.04
	C-7,8	-56.73	-56.78	-56.83	-56.88	-56.93
0.66	C-1,3	59.51	59.40	59.30	59.17	59.05
	C-2	52.04	52.00	51.94	51.84	51.76
	C-5	50.31	50.23	50.15	50.05	49.96
	C-4,6	48.33	48.28	48.19	48.10	48.01
	C-7,8	-56.75	-56.78	-56.81	-56.88	-56.96
0.5	C-1,3	59.48	59.38	59.27	59.10	59.04
	C-2	52.00	51.97	51.91	51.79	51.73
	C-5	50.27	50.22	50.12	50.00	49.92
	C-4,6	48.30	48.25	48.15	48.04	47.97
	C-7,8	-56.78	-56.78	-56.83	-56.91	-56.94
0.1	C-1,3	59.49	59.38	59.25	59.12	59.04
	C-2	52.05	51.94	51.84	51.79	51.71
	C-5	50.36	50.18	50.15	50.07	49.92
	C-4,6	48.32	48.22	48.12	48.09	47.97
	C-7,8	-56.70	-56.75	-56.80	-56.80	-56.89

Meßwertetabelle der ^{13}C-NMR-Resonanzsignale der m-Xylol/Cyclohexan-Lösungen bezogen auf $^{13}CDCl_3$

X_{Ar}	C-Atom	T=323 K δ/ppm	T=313 K δ/ppm	T=303 K δ/ppm	T=293 K δ/ppm
1.0	C-1,4	56.59	56.55	56.51	56.45
	C-2,3,5,6	51.18	51.17	51.12	51.08
	C-7,8	-57.12	-57.12	-57.13	-57.15
0.84	C-1,4	56.62	56.55	56.54	56.44
	C-2,3,5,6	51.19	51.16	51.14	51.08
	C-7,8	-57.11	-57.12	-57.12	-57.15
0.79	C-1,4	56.63	56.57	56.52	56.47
	C-2,3,5,6	51.19	51.16	51.13	51.08
	C-7,8	-57.09	-57.12	-57.14	-57.14
0.62	C-1,4	56.63	56.57	56.54	56.46
	C-2,3,5,6	51.19	51.14	51.13	51.05
	C-7,8	-57.09	-57.12	-57.12	-57.17
0.5	C-1,4	56.62	56.59	56.54	56.44
	C-2,3,5,6	51.18	51.16	51.09	51.01
	C-7,8	-57.12	-57.11	-57.14	-57.19
0.1	C-1,4	56.60	56.60	56.54	56.49
	C-2,3,5,6	51.08	51.11	51.05	51.03
	C-7,8	-57.09	-57.11	-57.11	-57.11

Meßwertetabelle der ^{13}C-NMR-Resonanzsignale der p-Xylol/ Cyclohexan-Lösungen bezogen auf $^{13}CDCl_3$

X_{Ar}	C-Atom	T=303 K δ/ppm	T=293 K δ/ppm	T=283 K δ/ppm	T=273 K δ/ppm	T=263 K δ/ppm	T=253 K δ/ppm
1.0	C-1,2	58.28	58.25	58.23	58.22	58.19	58.16
	C-3,6	51.83	51.78	51.73	51.70	51.64	51.57
	C-4,5	48.11	48.07	48.04	48.02	47.97	47.92
	C-7,8	-58.43	-58.44	-58.42	-58.43	-58.43	-58.45
0.83	C-1,2	58.26	58.21	58.21	58.18	58.14	58.14
	C-3,6	51.83	51.76	51.73	51.66	51.61	51.58
	C-4,5	48.12	48.06	48.04	47.99	47.94	47.23
	C-7,8	-58.42	-58.44	-58.42	-58.42	-58.42	-58.44
0.74	C-1,2	58.26	58.21	58.18	58.16	58.13	58.11
	C-3,6	51.84	51.76	51.71	51.68	51.60	51.57
	C-4,5	48.14	48.07	48.02	48.01	47.96	47.93
	C-7,8	-58.40	-58.42	-58.44	-58.40	-58.44	-58.44
0.66	C-1,2	58.24	58.19	58.18	58.14	58.10	58.10
	C-3,6	51.83	51.76	51.71	51.65	51.58	51.55
	C-4,5	48.10	48.07	48.02	47.99	47.93	47.91
	C-7,8	-58.42	-58.42	-58.42	-58.42	-58.45	-58.42
0.5	C-1,2	58.18	58.13	58.13	58.10	58.03	58.03
	C-3,6	51.78	51.71	51.70	51.65	51.55	51.52
	C-4,5	48.09	48.04	48.02	47.99	47.93	47.91
	C-7,8	-58.45	-58.44	-58.42	-58.40	-58.44	-58.42
0.1	C-1,2	58.08	58.05	58.00	57.95	57.93	57.93
	C-3,6	51.76	51.71	51.65	51.58	51.57	51.55
	C-4,5	49.09	48.07	48.01	47.96	47.96	47.94
	C-7,8	-58.40	-58.37	-58.37	-58.37	-58.34	-58.34

Meßwertetabelle der ^{13}C-NMR-Resonanzsignale der o-Xylol/Cyclohexan-Lösungen bezogen auf $^{13}CDCl_3$

X_{Ar}	C-Atom	T=303 K δ/ppm	T=283 K δ/ppm	T=263 K δ/ppm	T=243 K δ/ppm	T=223 K δ/ppm	T=203 K δ/ppm
1.0	C-1	59.73	59.66	59.58	59.49	82.68	82.49
	C-2,6	51.25	51.20	51.13	51.04	74.24	74.05
	C-3,5	50.43	50.38	50.32	50.24	73.44	73.26
	C-4	47.59	47.54	47.47	47.39	70.59	70.42
	C-7	-56.67	-56.68	-56.73	-56.80	-33.61	-33.79
0.9	C-1	59.69	59.64	59.53	59.44	59.36	82.17
	C-2,6	51.21	51.18	51.09	51.01	50.93	73.74
	C-3,5	50.40	50.36	50.28	50.22	50.14	72.98
	C-4	47.55	47.54	47.44	47.37	47.29	70.13
	C-7	-56.68	-56.70	-56.75	-56.81	-56.89	-34.08
0.7	C-1	58.69	59.59	59.48	59.38	59.31	82.11
	C-2,6	51.21	51.13	51.05	50.46	50.90	73.71
	C-3,5	50.40	50.31	50.23	50.15	50.10	72.93
	C-4	47.57	47.49	47.41	47.32	47.26	70.07
	C-7	-56.68	-56.72	-56.78	-56.83	-56.89	-34.07
0.5	C-1	59.67	59.56	59.46	59.35	59.25	82.12
	C-2,6	51.19	51.11	51.03	50.93	50.85	73.77
	C-3,5	50.38	50.30	50.22	50.14	50.05	72.96
	C-4	47.55	47.47	47.39	47.31	47.23	70.22
	C-7	-56.65	-56.70	-56.73	-56.81	-56.86	-33.97
0.1	C-1	59.67	59.61	59.41	59.36	59.25	
	C-2,6	51.19	51.06	51.05	50.93	50.85	
	C-3,5	50.41	50.30	50.23	50.15	50.70	
	C-4	47.60	47.50	47.39	47.36	47.23	
	C-7	-56.54	———	-56.59	-56.70	-56.80	

Meßwertetabelle der ^{13}C-NMR-Resonanzsignale der Toluol/Cyclohexan-Lösungen bezogen aus $^{13}CDCl_3$ bzw. $^{13}CD_2Cl_2$

X_{Ar}	C-Atom	T=303 K δ/ppm	T=283 K δ/ppm	T=263 K δ/ppm	T=243 K δ/ppm	T=233 K δ/ppm
0.91	C-1,3	60.21	60.08	60.00	59.92	59.87
	C-2	52.62	52.52	52.46	52.41	52.36
	C-5	50.67	50.56	50.51	50.44	50.41
	C-4,6	48.71	48.59	48.54	48.48	48.43
	C-7,8	-56.33	-56.41	-56.44	-56.47	-56.50
0.85	C-1,3	60.92	60.86	60.81	60.79	60.78
	C-2	53.03	52.95	52.90	52.83	52.82
	C-5	51.11	51.06	51.05	51.03	51.05
	C-4,6	48.85	48.74	48.46	48.53	48.48
	C-7,8	-56.03	-56.07	-56.10	-56.15	-56.16
0.81	C-1,3	62.32	62.53	62.79	62.87	62.90
	C-2	53.69	53.76	53.84	53.81	53.76
	C-5	52.07	52.23	52.46	52.64	52.65
	C-4,6	48.72	48.56	48.40	48.15	48.02
	C-7,8	-55.63	-55.63	-55.61	-55.64	-55.68
0.77	C-1,3	63.10	63.49	63.88	64.30	64.37
	C-2	54.03	54.20	54.29	54.39	54.36
	C-5	52.54	52.90	53.22	53.63	53.71
	C-4,6	48.58	48.35	48.09	47.86	47.65
	C-7,8	-55.50	-55.43	-55.43	-55.40	-55.45
0.75	C-1,3	63.73	64.17	64.72	65.05	65.23
	C-2	54.41	54.54	54.75	54.77	54.78
	C-5	52.93	53.29	53.76	54.07	54.31
	C-4,6	48.62	48.35	48.14	47.71	47.58
	C-7,8	-55.29	-55.27	-55.14	-55.22	-55.17
0.73	C-1,3	63.75	64.37	64.95	65.52	65.67
	C-2	54.47	54.68	54.86	55.11	55.04
	C-5	53.03	53.43	53.92	55.44	54.67
	C-4,6	48.61	48.30	48.00	47.73	47.45
	C-7,8	-55.24	-55.19	-55.16	-55.04	-55.09
0.69	C-1,3	64.37	65.03	65.57	66.11	66.37
	C-2	54.77	55.03	55.17	55.30	55.05
	C-5	53.35	53.84	54.29	54.75	55.05
	C-4,6	48.59	48.35	48.02	47.67	47.52
	C-7,8	-55.11	-54.98	-54.96	-54.93	-54.85
0.66	C-1,3	64.77	65.11	65.46	65.81	66.06
	C-2	55.24	55.32	55.40	55.33	55.45
	C-5	53.47	53.73	54.03	———	———
	C-4,6	49.39	49.16	48.92	———	———
	C-7,8	-54.65	-54.65	-54.64	-54.64	-54.61

Meßwertetabelle der ^{13}C-NMR-Resonanzsignale der Aluminiumbromid/m-Xylol-Lösungen bezogen auf $^{13}CDCl_3$

X_{Ar}	C-Atom	T=303 K δ/ppm	T=293 K δ/ppm	T=283 K δ/ppm	T=273 K δ/ppm	T=263 K δ/ppm	T=253 K δ/ppm
0.94	C-1,2	58.99	58.96	58.99	58.99	59.02	58.99
	C-3,6	52.28	52.23	52.21	52.10	52.17	52.10
	C-4,5	48.32	48.27	48.23	48.12	48.19	48.12
	C-7,8	-58.11	-58.13	-58.11	-58.19	-58.10	-58.13
0.83	C-1,2	60.50	60.52	60.61	60.60	60.61	60.68
	C-3,6	53.16	53.14	53.19	53.11	53.09	53.11
	C-4,5	48.69	48.66	48.67	48.58	48.53	48.51
	C-7,8	-57.48	-57.48	-57.43	-57.46	-57.48	-57.45
0.82	C-1,2	60.42	60.42	60.45			
	C-3,6	53.08	53.06	53.03			
	C-4,5	48.66	48.62	48.56			
	C-7,8	-57.53	-57.54	-57.53			
0.74	C-1,2	60.76	60.73	60.73	60.73	60.70	60.71
	C-3,6	53.22	53.14	53.14	53.08	53.03	52.99
	C-4,5	48.90	48.82	48.82	48.75	48.72	48.69
	C-7,8	-57.20	-57.23	-57.23	-57.23	-57.25	-57.23
0.66	C-1,2	63.44	63.62	63.78	63.94	64.07	63.39
	C-3,6	54.96	55.04	55.11	55.19	55.09	54.73
	C-4,5	49.14	49.11	49.05	48.98	48.92	48.88
	C-7,8	-56.59	-56.55	-56.54	-56.52	-56.55	-56.55

Meßwertetabelle der ^{13}C-NMR-Resonanzsignale der Aluminiumbromid/ α-Xylol-Lösungen bezogen auf $^{13}CDCl_3$

X_{Ar}	C-Atom	T=323 K δ/ppm	T=313 K δ/ppm	T=303 K δ/ppm	T=293 K δ/ppm
0.93	C-1,4	56.85	56.80	56.75	56.70
	C-2,3,5,6	51.37	51.34	51.32	51.27
	C-7,8	-56.94	-56.94	-56.96	-56.99
0.84	C-1,4	57.71	58.01	57.51	57.66
	C-2,3,5,6	51.94	52.05	51.78	51.83
	C-7,8	-56.39	-56.28	-56.50	-56.47
0.79	C-1,4	58.19	58.12	58.10	58.10
	C-2,3,5,6	52.26	52.20	52.18	52.15
	C-7,8	-56.15	-56.18	-56.21	-56.23
0.71	C-1,4	58.84	58.94	58.97	59.23
	C-2,3,5,6	52.59	52.57	52.52	52.60
	C-7,8	-55.72	-55.79	-55.84	-55.79
0.62	C-1,4	58.86	58.97	58.25	59.10
	C-2,3,5,6	52.57	52.59	52.67	52.57
	C-7,8	-55.85	-55.82	-55.77	-55.85

Meßwertetabelle der ^{13}C-NMR-Resonanzsignale der Aluminiumbromid/p-Xylol-Lösungen bezogen auf $^{13}CDCl_3$

X_{Ar}	C-Atom	T=303 K δ/ppm	T=283 K δ/ppm	T=263 K δ/ppm	T=243 K δ/ppm	T=223 K δ/ppm	T=203 K δ/ppm
0.1	C-1	60.57	60.48	60.42	60.29	60.19	83.16
	C-2,6	51.84	51.78	51.71	51.61	51.52	74.49
	C-3,5	50.93	50.88	50.80	50.72	50.66	73.64
	C-4	47.97	47.91	47.83	47.75	47.67	70.64
	C-7	-56.16	-56.18	-56.24	-56.31	-56.40	-33.40

Meßwertetabelle der ^{13}C-NMR-Resonanzsignale der Aluminiumbromid/Toluol-Lösung bezogen auf $^{13}CDCl_3$ bzw. für T=203 K auf $^{13}CD_2Cl_2$

X_{Ar}	Proton	T=303 K δ /ppm	T=283 K δ /ppm	T=263 K δ /ppm	T=243 K δ /ppm	T=233 K δ /ppm
1	CH_3 Ø	1.53 6.16 6.22	1.50 6.14 6.21	1.48 6.11 6.20	1.44 6.08 6.17	1.42 6.04 6.15
0.91	CH_3 Ø	1.75 6.38 6.44	1.72 6.35 6.43	1.71 6.33 6.40	1.67 6.30 6.38	1.65 6.27 6.36
0.85	CH_3 Ø	1.81 6.45 6.50	1.79 6.41 6.47	1.78 6.39 6.47	1.75 6.36 6.44	1.73 6.34 6.43
0.81	CH_3 Ø	2.02 6.72 6.66	2.00 6.69 ——	2.00 6.62 6.70	1.97 6.57 ——	1.97 6.56 6.65
0.77	CH_3 Ø	2.09 6.78 ——	2.14 6.77 ——	2.15 6.78 ——	2.15 6.77 ——	2.14 6.74 ——
0.75	CH_3 Ø	2.18 6.86 ——	2.23 6.90 ——	2.22 6.89 ——	2.23 6.87 ——	2.22 6.87 ——
0.73	CH_3 Ø	2.16 6.80 6.86	2.16 6.85 ——	2.17 6.80 6.86	2.15 6.78 6.85	2.16 6.78 ——
0.69	CH_3 Ø	2.33 7.03 ——	2.32 7.02 ——	2.32 7.01 ——	2.32 7.01 ——	2.32 7.00 ——
0.66	CH_3 Ø	2.32 6.97 7.03	2.32 7.04	2.32 7.02	2.30 6.94 6.99	2.31 7.01 7.06

Meßwertetabelle der ^{1}H-NMR-Resonanzsignale der Aluminiumbromid/m-Xylol-Lösungen bezogen auf TMS

Ø : Resonanzsignale der aromatischen Protonen

X_{Ar}	Proton	T=303 K δ/ppm	T=293 K δ/ppm	T=283 K δ/ppm	T=273 K δ/ppm	T=263 K δ/ppm	T=253 K δ/ppm
1.0	CH_3	1.46	1.44	1.41	1.39	1.38	1.36
	Ø	6.39	6.37	6.36	6.35	6.34	6.34
0.94	CH_3	1.60	1.59	1.56	1.54	1.52	1.51
	Ø	6.52	6.52	6.50	6.49	6.47	6.48
0.83	CH_3	1.87	1.86	1.85	1.83	1.82	1.80
	Ø	6.80	6.79	6.79	6.77	6.77	6.76
0.74	CH_3	2.03	2.02	2.00	1.99	1.96	1.96
	Ø	6.95	6.94	6.93	6.92	6.91	6.91
0.66	CH_3	2.20	2.20	2.20	2.18	2.18	2.17
	Ø	7.18	7.18	7.19	7.18	7.19	7.18

Meßwertetabelle der ^{1}H-NMR-Resonanzsignale der Aluminiumbromid/ o-Xylol-Lösungen bezogen auf TMS

X_{Ar}	Proton	T=323 K δ/ppm	T=313 K δ/ppm	T=303 K δ/ppm	T=293 K δ/ppm
1.0	CH_3	1.54	1.53	1.53	1.52
	Ø	6.29	6.28	6.27	6.27
0.93	CH_3	1.63	1.62	1.60	1.61
	Ø	6.38	6.37	6.35	6.36
0.84	CH_3	1.85	1.84	1.82	1.83
	Ø	6.60	6.59	6.57	6.58
0.79	CH_3	1.98	1.94	1.95	1.93
	Ø	6.74	6.70	6.71	6.69
0.71	CH_3	2.19	2.18	2.19	2.19
	Ø	6.96	6.96	6.96	6.97
0.62	CH_3	2.14	2.13	2.13	2.13
	Ø	6.91	6.90	6.91	6.91

Meßwertetabelle der ^{1}H-NMR-Resonanzsignale der Aluminiumbromid/ p-Xylol-Lösungen bezogen auf TMS

Ø : Resonanzsignale der aromatischen Protonen

X_{Ar}	Proton	T=303 K δ/ppm	T=283 K δ/ppm	T=263 K δ/ppm	T=243 K δ/ppm	T=223 K δ/ppm	T=203 K δ/ppm
1.0	CH_3	1.49	1.44	1.41	1.37	1.30	1.29
	Ø	6.38	6.34	6.31	6.27	6.23 6.28	6.26
0.1	CH_3	1.76	1.72	1.70	1.67	1.63	1.59
	Ø	6.64 6.68	6.61 6.64	6.58 6.62	6.55 6.60	6.52 6.57	6.55

Meßwertetabelle der ^{1}H-NMR-Resonanzsignale der Aluminiumbromid/ Toluol-Lösungen bezogen auf TMS

Ø : Resonanzsignale der aromatischen Protonen

7.2 Abschrift des Rechenprogramms

```
1=C*****************************************************************
2=C    HFNMR1:       BESTIMMUNG DER GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN
3=C    FELBECKER & SCHAAF, DUSSELDORF 1979******QU ELLE: CHANG & KAISER
4=C*****************************************************************
5=       DIMENSION FEHLER(5,200)
6=       DIMENSION CV(10),X(10),NN(5),ZK(202)
7=       DIMENSION MBMONO(20),MBPOLI(20)
8=       REAL N,NN,KAN,KEND,K,KPEND,KBEST,MBMONO ,MBPOLI,MB
9=       DIMENSION CVMONO(5,200),CVPOLI(5,200),CVBER(20)
10=       INTEGER ANZAHL
11=C*****************************************************************
12=C      EINGABETEIL
13=       CV(1)=0.00
14=       CV(2)=0.**
15=       CV(3)=0.**
16=       CV(4)=0.**
17=       CV(5)=0.**
18=       CV(6)=0.**
19=       X(1)=1.00
20=       X(2)=0.***
21=       X(3)=0.***
22=       X(4)=0.***
23=       X(5)=0.***
24=       X(6)=0.***
25=       ANZAHL=6
26=       NN(1)=1
27=       NN(2)=2
28=       NN(3)=3
29=       NN(4)=4
30=       NN(5)=0.5
31=       KAN=0
32=       KEND=20
33=C      ***************************************************************
34=C      NULLSETZEN DER FEHLERQUADRATE
35=       DO 50 L=1,5
36=       DO 49 KP=1,200
37=       FEHLER(L,KP)=0
38=   49  CONTINUE
39=   50  CONTINUE
40=C      DOPPELSCHLEIFE ZUR VARIATION VON N UND K
41=       DO 950  L=1,5
42=       N=NN(L)
43=       DO 900  KP=1,200
44=       T1=0
45=       T2=0
46=       T3=0
47=       T4=0
48=       T5=0
49=       K=KAN+KP*(KEND-KAN)/200
50=       ZK(KP)=K
51=C*****************************************************************
52=C      SCHLEIFE UEBER ALLE MESSPUNKTE
53=       DO 370 I=1,ANZAHL
```

```
      START=0
      ZIEL=1.00
      B=0
      SCHRIT=0.1
   80 MBMOND(I)= START
   82 Z=(1+N*(K*MBMOND(I)**N*(1-MBMOND(I))/(1+K*MBMOND(I)**N)))*X(I)-
     &MBMOND(I)-N*(K*MBMOND(I)**N*(1-MBMOND(I))/(1+K*MBMOND(I)**N))
      IF (MBMOND(I)-  START ) 90,90,88
   88 IF (B*Z) 110,90,90
   90 B=Z
   92 MBMOND(I)=MBMOND(I)+SCHRIT
      IF (MBMOND(I)-ZIEL) 82,82,110
  110 START=MBMOND(I)-SCHRIT
      ZIEL=MBMOND(I)
      SCHRIT=SCHRIT /10
      IF (SCHRIT-0.00001) 120,80,80
      GOTO 80
  120 CONTINUE
      MBPOLI(I)=K*MBMOND(I)**N*(1-MBMOND(I))/(1+K*MBMOND(I)**N)
      M8= MBMOND(I)/MBPOLI(I)
      BMOND= M8/(M8+N)
      BPOLI= 1/(M8+N)
      T1=T1+BMOND**2
      T2=T2+BPOLI**2
      T3=T3+BMOND*CV(I)
      T4=T4+BPOLI*CV(I)
      T5=T5+BMOND*BPOLI
  370 CONTINUE
      T1=1/T1
      T2=1/T2
      PPP=    1-T1*T2*T5*T5
      IF (PPP) 375,373,375
  373 PPP=0.0000000001
  375 CVMOND(L,KP)=T1*(T3-T4*T2*T5)/PPP
      CVPOLI(L,KP)=T2/N*(T4-CVMOND(L,KP)*T5)
C*****************************************************************
C     BERECHNUNG DER FEHLERQUADRATSUMME FUER N UND K
      DO 400 I=1,ANZAHL
      CVBER(I) =(MBMOND(I)*CVMOND(L,KP) + N*MBPOLI(I)*
     *CVPOLI(L,KP))/(MBMOND(I)+N*MBPOLI(I))
      FEHLER(L,KP)=FEHLER(L,KP) +(CVBER(I)-CV(I))**2
  400 CONTINUE
      FEHLER(L,KP)=SQRT(FEHLER(L,KP)/ANZAHL)
C*****************************************************************
  900 CONTINUE
  950 CONTINUE
C*****************************************************************
C       AUFSUCHEN DES KLEINSTEN FEHLERS *** AUSGABE
      DO 1005 L=1,2
      T=1000000000
      DO 1002 KP=1,200
      IF (FEHLER(L,KP)-T) 1001,1001,1002
 1001 T=FEHLER(L,KP)
      KPEND=KP
 1002 CONTINUE
      KBEST= KSTART + KPEND*(KEND-KSTART)/200
      WRITE(6,1003)NN(L) ,KBEST,CVMOND(L,KPEND),CVPOLI(L,KPEND),
     *FEHLER(L,KPEND)
 1003 FORMAT (1X,5F20.5)
 1005 CONTINUE
      DIMENSION FEHLX(1002),FEHL1(202),FEHL2(202),FEHL3(202)
      DIMENSION FEHL4(202),FEHL5(202)
```

```
      DO 2001 I=1,200
      FEHL1(I)=FEHLER(1,I)
      FEHL2(I)=FEHLER(2,I)
      FEHL3(I)=FEHLER(3,I)
      FEHL4(I)=FEHLER(4,I)
 2001 FEHL5(I)=FEHLER(5,I)
      DO 2007 L=1,5
      DO 2006 KP=1,200
      HF=(L-1)*200+KP
      FEHLX(HF)=FEHLER(L,KP)
 2006 CONTINUE
 2007 CONTINUE
C  PLOTTEIL*************************************************************
      CALL PSTART (30,,1,0)
      CALL SCALE (FEHLX,15.,1000,1)
      CALL SCALE (ZK,23.,200,1)
      FEHL1(201)=FEHLX(1001)
      FEHL1(202)=FEHLX(1002)
      FEHL2(201)=FEHLX(1001)
      FEHL2(202)=FEHLX(1002)
      FEHL3(201)=FEHLX(1001)
      FEHL3(202)=FEHLX(1002)
      FEHL4(201)=FEHLX(1001)
      FEHL4(202)=FEHLX(1002)
      FEHL5(201)=FEHLX(1001)
      FEHL5(202)=FEHLX(1002)
      CALL AXIS (0.,0.,'K',+1,23.,0.,ZK(201),ZK(202))
      CALL AXIS (0.,0.,'FEHLER',-6,15.,90.,FEHLX(1001),FEHLX(1002))
      CALL LINE (ZK,FEHL1,200,1,205,11)
      CALL PSYMB (999.,999.,1.,'1',0.,1)
      CALL LINE (ZK,FEHL2,200,1,205,11)
      CALL PSYMB (999.,999.,1.,'2',0.,1)
      CALL LINE (ZK,FEHL3,200,1,205,11)
      CALL PSYMB (999.,999.,1.,'3',0.,1)
      CALL LINE (ZK,FEHL4,200,1,205,11)
      CALL PSYMB (999.,999.,1.,'5',0.,1)
      CALL LINE (ZK,FEHL5,200,1,205,11)
      CALL PSYMB (999.,999.,1.,'5',0.,1)
      CALL PSYMB (2.,13.,1.,'2 ',0.,2)
      CALL PEND
      STOP
      END
```

Das Programm gilt auch für den allgemeinen Fall $\delta_{Ar} \neq 0$. Hierbei lassen sich δ_{Ar} und δ_K nach der Methode der Summe der kleinsten Fehlerquadrate aus Gleichung (15) bzw. (20) folgendermassen berechnen.

Für die berechnete Gesamtverschiebung $\delta_{i,ber}$ der i-ten Einwaagekonzentration folgt aus Gleichung (20)

$$\delta_{i,ber} = \left[\frac{a}{A}\,\delta_{Ar} + n\cdot\frac{a_K}{A}\,\delta_K\right]_{i,ber}$$

und entsprechend für die beobachtete chemische Verschiebung $\delta_{i,beob}$ der i-ten Einwaagekonzentration

$$\delta_{i,beob} = \left[\frac{a}{A}\cdot\delta_{Ar} + n\cdot\frac{a_K}{A}\,\delta_K\right]_{i,beob}$$

Für die Summe σ der Quadrate der Differenzen zwischen $\delta_{i,ber}$ und $\delta_{i,beob}$ ergibt sich

$$\sigma = \sum_{n=1}^{i} (\delta_{i,ber} - \delta_{i,beob})^2$$

$$= \sum_{n=1}^{i} \left[\left(\frac{a}{A}\,\delta_{Ar} + n\frac{a_K}{A}\delta_K\right)_{i,ber} - \delta_{i,beob}\right]^2$$

und durch Nullsetzen der Ableitungen von σ nach δ_{Ar} und δ_K folgt für δ_{Ar} und δ_K:

$$\delta_{Ar} = \left[\sum_{n=1}^{i}\left(\frac{a}{A}\right)_n^2\right]^{-1}\left[\sum_{n=1}^{i}\left(\frac{a}{A}\right)_n\cdot\delta_{n,beob} - n\cdot\delta_K\cdot\sum_{n=1}^{i}\left(\frac{a}{A}\right)_n\cdot\left(\frac{a_K}{A}\right)_n\right]$$

$$\delta_K = \left[n\cdot\sum_{n=1}^{i}\left(\frac{a_K}{A}\right)_n^2\right]^{-1}\left[\sum_{n=1}^{i}\left(\frac{a_K}{A}\right)_n\cdot\delta_{n,beob} - \delta_{Ar}\cdot\sum_{n=1}^{i}\left(\frac{a}{A}\right)_n\left(\frac{a_K}{A}\right)_n\right]$$

8. LITERATURVERZEICHNIS

1 Ch. Friedel, J.M. Crafts
Ann. Chim. (Paris) (6) 1, 449 (1884)

2 Ch. Friedel, J.M. Crafts
Compt. Rend. 84, 1393 (1877)

3 G.A. Ohlah
"Friedel-Crafts and related Reactions"
Vol.I, Interscience Publishers, N.Y. (1963)

4 H.H. Perkampus, G. Orth
Angew. Chem. 78, 908 (1966)

5 H.H. Perkampus, E. Baumgarten
Spectrochim. Acta 17, 1295 (1961)

6 H.H. Perkampus, E. Baumgarten
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 68, 496 (1964)

7 H.H. Perkampus, K. Schumann
Spectrochim. Acta 32A, 1651 (1976)

8 D.D. Eley, P.J. King
J. Chem. Soc. 2517, 4972 (1952)

9 H.C. Brown, W.J. Wallace
J. Am. Chem. Soc., 75, 6265 (1953)

10 H. Luther, G. Pockels
Z. Elektrochem. 59, 159 (1955)

11a Sang Up Choi, H.C. Brown
J. Am. Chem. Soc. 88, 903 (1966)

11b Sang Up Choi, W.C. Frith, H.C. Brown
J. Am. Chem. Soc. 88, 4128 (1966)

12 H.H.Perkampus
"Wechselwirkung von π-Elektronensystemen mit Metallhalogeniden "
Springer Verlag (1973)

13 A.D. Buckingham, T. Schaefer, W.G. Schneider
J. Chem. Phys. 32, 1227 (1960)

14 J.D. Kuntz, M.D. Johnston
J. Am. Chem. Soc. 89, 6008 (1967)

15 A.D. Buckingham
Can. J. Chem. 38, 300 (1960)

16 L. Onsager
J. Am. Chem. Soc. 58, 1486 (1936)

17 P. Laszlo
Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., Vol.3, Oxford,
Pergamon Press (1967)

18 J.A. Ketelaar
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 75, 857 (1965)

19 J. Ronayne, D.H. Williams
Ann. Rep. NMR No.2 (1969)

20 J. Homer, M.H. Everdell, F.J. Hartland, C.J. Jackson
J. Chem Soc. (A) 1111 (1970)

21 J. Homer, E.J. Hartland, C.J. Jackson
J. Chem. Soc. (A) 931 (1970)

22 H.H. Perkampus, U. Krüger, W. Krüger
Z. Naturforsch. 24b, 1365 (1969)

23 W.C. Appleton, J. Tyrell
J. Phys. Chem. 81, 1201 (1977)

24 W.C. Appleton, J. Tyrell
J. Chem. Phys. 99, 7761 (1977)

25 M.J. Foreman
Specialist periodical reports on NMR, Vol.3 (1974)

26 J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein
"High Resolution Nuclear Magnetic Resonance"
Mc Graw Hill Book Company (1959)

27 W. Brachmann
Rec. Trav. Chim. 68, 147 (1949)

28 R.S. Mulliken
J. Am. Chem. Soc. 72, 600 (1950)

29 R.S. Mulliken
J. Chem. Phys. 19, 514 (1951)

30 R.S. Mulliken
J. Am. Chem. Soc. 74, 811 (1952)

31 R.S. Mulliken
J. Phys. Chem. 56, 801 (1952)

32 E.N. Gur'yanova, I.P. Gol'dshtein, I.P Romm
"Donator-Acertor Bond"
John Wiley and Sons (1975)

33 H.S. Gutowsky, A. Saika
J. Chem. Phys. 81, 1688 (1953)

34 E.J. Drexler, K.W. Field
J. Chem. Educ. 53, 392 (1976)

35 A. Fratiello, R.E. Schuster
Org. Mag. Reson. Vol.1,139 (1969)

36 A. Fratiello, R.E. Schuster
Inorg. Chem. Vol.8, 480 (1969)

37 M.W. Hanna, A.L. Ashbaugh
J. Phys. Chem. 74, 1037 (1970)

38 R. Foster, C.A. Fyfe
"Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc."
Vol.4, Oxford, Pergamon Press (1969)

39 R.J. Abraham
Mol. Phys., Vol.4 , 369 (1961)

40 R.B. Howard, C.F. Jumper, M.T. Emerson
J. Mol. Spectrosc. 10, 117 (1963)

41 M.L. Mc Glashan, D. Stubley, H. Watts
J. Chem. Soc. (A), 673 (1969)

42 J. Wawer, Z. Kecki
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 522 (1976)

43 D. Baron, N. Lumbroso-Bader
J. Phys. Chem. 79, 479 (1975)

44 D.A. Deranleau
J. Am. Chem. Soc. 91, 4044 (1969)

45 F.L. Slejko, R.S. Drago
J. Am. Chem. Soc. 94, 6546 (1972)

46 R.L. Scott
J. Phys. Chem. 75, 3843 (1971)

47 A.S. Sandoval, M.W. Hanna
J. Phys. Chem. 70, 1203 (1966)

48 J. Homer, M.H. Everdell, C.J. Jackson, P.M. Whitney
J.C.S. Faraday II, 874 (1972)

49 H. Breuer, H.H. Perkampus
Z. Naturforsch. 27b, 6 (1972)

50 Wei-chuwan Lin, Shyr-jin Tsay
J. Phys. Chem. 74 1037 (1970)

51 R. Foster, D.R. Twiselton
Rec. Trav. Chim. 89, 1211 (1970)

52 M. Goldstein, C.B. Mullins, M.A. Willis
J. Chem. Soc. B , 321 (1970)

53 H.N. Wachter, V. Fried
J. Chem. Educ. 51, 798 (1974)

54 A.S. Bright, R. Foster, J.A. Chudek
J.C.S. Perkin II. 1, 64 (1975)

55 G.R. Wiley, S.J. Miller
J. Am. Chem. Soc. 94, 3287 (1972)

56 C.H. Huggins, G.C. Pimentel, J.N. Schoolery
J. Chem. Phys. 23, 1244 (1955)

57 P.J. Berkeley, M.W. Hanna
J. Phys. Chem. 67, 846 (1963)

58 R. Foster, C.A. Fyfe
Trans. Faraday Soc. 61, 1626 (1965)

59 F. Takahashi, N.C. Li
J. Phys. Chem. 68, 2136 (1964)

60 R. Mathur, S.M. Wang, N.C. Li
J. Phys. Chem. 68, 2140 (1964)

61 C.H. Huggins, G.C. Pimentel, J.N. Schoolery
J. Phys. Chem. 60, 1311 (1956)

62 V. Balevichius, L. Kimtys
Org. Magn. Reson. 8, 180 (1976)

63 V. Balevichius, L. Kimtys
Org. Magn. Reson. 9, 489 (1977)

64 R.E. Klinck, J.B. Stothers
Can. J. Chem. 44, 37 (1966)

65 H.A. Benesi, J.H. Hildebrand
J. Am. Chem. Soc. 71, 2703 (1949)

66 R. Kaiser
Can. J. Chem. 41, 430 (1963)

67 G. Brauer
"Handbuch der präparativen anorganischen Chemie"
Stuttgart (1954)

68 Landolt-Börnstein
"Zahlenwerte und Funktionen"
Berlin, Springer 1951, Band II/1

69 H. Baba, J. Omura, K. Higashi
Bull. Chem. Soc. Jap. 29, 52 (1956)

70 CRC Handbook of Chemistry and Physics
47 th Ed. (1966)

71 W.M. Chang, Th. Bluhm, H.H. Perkampus
Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 10, 173 (1980)

72 D.D. Eley, T.H. Taylor, S.C. Wallwork
J. Chem. Soc., 3867 (1961)

73 H. Günther
"NMR-Spektroskopie"
G. Thieme-Verlag, Stuttgart (1973)

74 Landolt-Börnstein
"Zahlenwerte und Funktionen"
Berlin, Springer 1951, Band I/3

75 W. Haberditzl
"Magnetochemie"
Akademie Verlag, Berlin (1968)

76 H.H.Perkampus, G.Prescher
Z. Phys. Chem. Neue Folge 77, 33 (1972)

77 E. Breitmeier, W. Voelter
"^{13}C-NMR-Spectroscopy"
Verlag Chemie (1974)

78 F.F. Chesko
Zhur. Fiz. Chim. 31, 2260 (1957)

79 B. Izdebska, Z. Kecki
Rocz. Chem. 46, 2105 (1972)

80 L.W. Reeves, W.G. Schneider
Can. J. Chem. 35, 251 (1957)

81 H. Haraguchi, S. Fujiwara
J. Phys. Chem. 73, 3467 (1969)

82 A. Finch, P.N. Gates, D. Steele
Trans. Farad. Soc. 61, 2623 (1965)

83 U. Hoffamnn, H. Hofmann
"Einführung in die Optimierung"
Verlag Chemie (1971)

84 H. Günther, H. Schmickler, U.H. Brinker, K. Nachtkamp,
J. Wassen, E. Vogel
Angew. Chem. 85, 762 (1973)

85 H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Becker,
E. Vogel
Angew. Chem. 85, 261 (1973)

86 J.B. Stothers
"^{13}C-NMR-Spectroscopy"
Academic Press, N.Y. (1972)

87 N. Nakagawa, S. Fujiwara
Bull. Chem. Soc. Jap. 34, 143 (1961)

88 H.H. Perkampus, E. Baumgarten
Z. Phys. Chem Neue Folge 40, 144 (1964)

89 T. Ledaal
Tetrahed. Letters 14, 1683 (1968)

90 G. Orth
Dissertation, TH Braunschweig (1967)

91 K. Schumann
Dissertation, Universität Düsseldorf (1975)

92 K. Schumann, H.H. Perkampus
Spectrochim. Acta 33A, 417 (1977)

93a J. Derouault, M. Fouassier, M.T. Forel
J. Mol. Struct. 11, 422 (1972)

93b J. Derouault, M.T. Forel
Ann. Chim. 6, 131 (1971)

94 H.H. Perkampus, K. Schumann
Tetrahedron 32, 1443 (1976)

95 I.R. Beattie, J.R. Horder
J. Chem. Soc. (A), 2655 (1969)

96 R. Schürmann, H.H. Perkampus
Spectrochim. Acta 35A, 45 (1979)

97 C. Mc Lean, J.H. van der Waals, E.L. Mackor
Mol. Phys. 1, 247 (1958)

98a C.A. Mc Lean, E.L. Mackor
J. Chem. Phys. 34, 2208 (1961)

98b D.M. Brouwer, E.L. Mackor, C. Mc Lean
"Arenonium ions"
Report from the Koninklijke Shell Laboratorium,
Amsterdam (1965)

99a E.A. Guggenheim
Proc. R. Soc. London Ser. A 183, 213 (1944)

99b D.S. Abrams, J.M. Prausnitz
AIChE J. 21, 116 (1975)

100 G. Staats
Dissertation, Bergakademie Clausthal (1959)

101 J. Homer
Appl. Spect. Rev. 9(1), 1-132 (1975)

102 J. Prins, J.W. Verhoeven, T.J. de Boer
Org. Magn. Reson. 9, 543 (1977)

103 R.C. Griffith, D.M. Grant, J.D. Roberts
J. Org. Chem. 40, 3726 (1975)

104 G. Kortüm
"Einführung in die chemische Thermodynamik"
Verlag Chemie (1966)

105 H. Breuer
Dissertation, TH Braunschweig (1969)

106a J. Cantacuzene
Bull. Soc. Chim. Fr. No 4, 747 (1962)

106b R.J. Bishop, L.E. Sutton
J. Chem. Soc., 6100 (1964)

107 G. Briegleb
"Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe"
Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1961

Lebenslauf

Am 29. Januar 1950 wurde ich als einziges Kind des Oberamtsrates Robert Felbecker und seiner Ehefrau Änni, geb. Frevel, in Düsseldorf geboren.

Nach dem Besuch der Katholischen Volksschule Pempelfort wechselte ich 1960 auf das Staatliche-Max-Planck-Gymnasium in Düsseldorf. Auf dem neusprachlichen Zweig dieser Schule legte ich 1969 die Reifeprüfung ab.

Im Herbst des gleichen Jahres begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Düsseldorf, an der ich im Oktober 1973 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung bestand. Im Februar 1976 bestand ich den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Anschließend fertigte ich am Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Prof. H.-H. Perkampus meine Diplomarbeit an. Mit den Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation begann ich im Mai 1977.

FOTODRUCK J. MAINZ — Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen